



TITLE:

液体アルカリ-テルル混合系の電子
状態と静的・動的構造(
Dissertation_全文)

AUTHOR(S):

川北, 至信

CITATION:

川北, 至信. 液体アルカリ-テルル混合系の電子状態と静的・動的構造.
京都大学, 1997, 博士(理学)

ISSUE DATE:

1997-03-24

URL:

<https://doi.org/10.11501/3123248>

RIGHT:

新制
理
982

京大附図

学位申請論文

川北至信

主論文

学位申請論文

液体アルカリ－テルル混合系の
電子状態と静的・動的構造

川北至信

概 要

テルルは融解に際し半導体から金属へと転移する。最近我々は中性子回折や EXAFS 測定の結果から、液体状態においてもテルルが固相と同様 2 配位鎖状構造を有することを見出した。このような共有結合で結ばれたテルルが何故金属的振る舞いを示すのか、ミクロな立場からはまだ十分な理解がなされていない。これまでの我々の研究から、融点直上でテルルは長・短 2 種類のボンドから構成される鎖状構造をもつことが明らかになった。アルカリ金属はテルルに対し電子を供給しやすいので、アルカリの添加が、テルル鎖にどのような構造変化をもたらし、電子状態にどのような影響を及ぼすかを調べることは、テルルの金属性の起源を考察する上で重要な情報を与える。

本研究ではカリウム及びルビジウムを含む系を中心にして液体アルカリーテルル混合系の電子状態と静的・動的構造を、電導度、密度、EXAFS、中性子回折、中性子非弾性散乱、中性子準弾性散乱の測定より調べた。液体テルルはアルカリ添加に伴い金属から半導体に転移し、その電導度の値や半導体の組成領域における電導度の活性化エネルギーは添加するアルカリの種類に依存しないという興味ある結果を得た。テルル鎖はアルカリ添加に際しても維持されているが、金属-半導体転移に伴って液体テルルに見られた長い共有結合の数が減少し鎖内相互作用が強くなること、鎖間相関が液体テルルに比べて弱くなることが明らかになった。アルカリは完全にイオン化しテルル鎖に電子を供給するとともに、負の電荷をもつ鎖端のテルル原子数個に取り囲まれて弱く束縛されていると考えられる。液体アルカリーテルル混合系の密度揺らぎの緩和現象として、液体テルルと同程度の緩和時間をもつモードに加えて、著しく長い時間スケールをもつ緩和が観測された。前者は長い共有結合の切断・再結合に関係し、後者はアルカリイオンの拡散により引き起こされるテルル鎖端の再配置によると考えられる。

D 論目次

概要

1. はじめに

1-1 Te結晶相に見られる種々の鎖構造

1-2 液体‘金属’テルルと液体‘半導体’セレンの物性

1-3 液体‘金属’テルルの構造に関する論争の歴史と現状

1-4 アルカリーテルル化合物の結晶構造

1-5 Saboungiグループらを中心とした液体アルカリーテルル混合系の研究

1-6 研究目的

2. 実験・測定方法

2-1 試料作成

2-2 密度測定

2-3 電導度

2-4 EXAFS

2-5 中性子回折

2-6 中性子非弾性散乱

2-7 中性子準弾性散乱

3. データ解析

3-1 EXAFS

3-2 中性子回折

4. 結果

4-1 電導度

4-2 EXAFS

4-3 中性子回折

4-4 中性子非弾性散乱

4-5 中性子準弾性散乱

4-6 密度測定

5. 議論

まとめ

謝辞

参考文献

1章 はじめに

1-1 テルル結晶相に見られる種々の鎖構造

テルル(Te)の常温常圧下での安定相は trigonal 結晶相 (t-Te) であり、図1-1のような2配位共有結合で結ばれた3回螺旋鎖がc軸方向に平行に並んだ構造を有する[G1]。同様な構造を持つ同族のセレン(Se)も含めて、表1-1に結合距離、結合角、二面角、最短鎖間距離が与えられている。Teは、共有結合長に対する最短鎖間距離の比がSeよりも小さく、より強い力が鎖間方向に働いていると考えられる。Te、Seはそれぞれ0.33eV、1.85eVの光学ギャップを持つ半導体である。

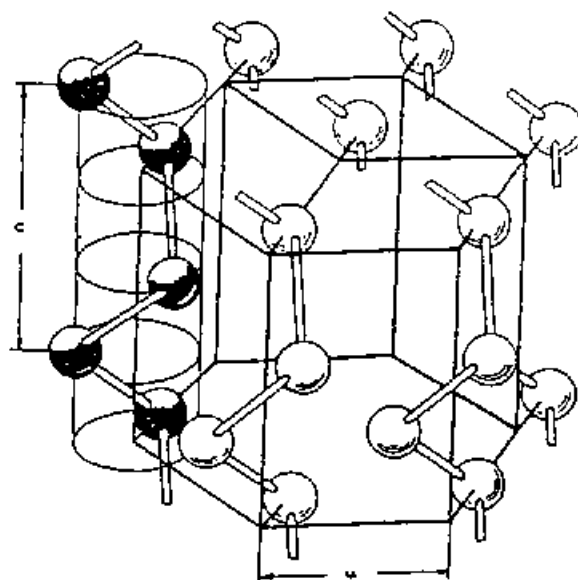


図1-1. t-Teの構造[ref. G1]

	t-Se	t-Te
結合距離 $r(\text{\AA})$	2.374	2.834
最短鎖間距離 $R(\text{\AA})$	3.436	3.494
R/r	1.45	1.24
結合角($^{\circ}$)	103.1	103.2
二面角($^{\circ}$)	100.7	101

表1-1 t-Se, t-Teの結合距離、結合角、二面角、最短鎖間距離

このTeに圧力をかけると、約4 GPa以上で金属相 (m-Te) が現れる。この相は単位胞に4個のTe原子を含む monoclinic 相であり、図1-2に示すように平面ジグザグ鎖を含む puckered layer 構造をもつ[A1]。このとき、ジグザグ鎖を構成する共有結合は、2.8 Åと3.1 Åの結合長をもつ長・短2種類のボンドが交互に配列することが知られている[01]。Shimoiら[S4]は、Fukutome[F5]がt-Teに適用したVCDW (Vector

Charge Density Wave) モデルを m -Teに応用して、圧力下で誘起される t -Teから m -Teへの相転移を異なった波数をもつVCDW間の転移と位置付けた。このモデルでは2電子 σ 結合と3電子 σ 結合が c 軸方向に交互に現れ、ジグザグ鎖を形成するとともに、 a 軸方向には $3/4$ filled の p -軌道の列ができ、この方向に金属性を示す。

Seの高圧金属相も鎖状分子から構成される puckered layer 構造をもつ(図1-3)が、鎖に添って2電子 σ 結合の短いボンド(図中の実線)と3電子 σ 結合の長いボンド(図中の破線)が短-短-長の3回周期で現れる平面ジグザグ構造をもつ[01]。このとき鎖間方向の p -電子バンドは $2/3$ filled となるので、鎖間方向(b 軸方向)に金属伝導を示す。

1-2 液体 '金属' テルルと液体 '半導体' セレンの物性

液体Seは固相と同じく半導体である。融点直上で数万個の原子より成る二配位共有結合鎖を形成しており、温度上昇とともに鎖が切断されていくことが、粘性測定やESR[G3]による鎖端不対電子濃度の見積もりなどから分かっている。これに対し、Teは融解に伴い半導体から金属へと転移する。液体Teにおける熱力学的性質や電気的性質など諸物性の温度変化には、様々な異常が見られる。

液体Teの電導度 σ の値は融点直上で約 $1700\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ と金属的な値をもつ。過冷却液体領域へと温度を降下させるに従い σ の値は減少するが、 $\log\sigma$ は $1/T$ に対して直線的な温度依存性を示さない(図1-4)[P2]。図1-5は広い過冷却温度領域を含む液体Teのモル体積を示している[T3]。融点(約 450°C)近傍で体積収縮が見られる。また、この体積収縮が見られる温度より低温側約 350°C 付近に音速極小が観測され、等温圧縮率 κ_T が極大をもつ(図1-6)[T3]。この 350°C 近辺では比熱の極大も見られ(図1-7)、何らかの構造変化が示唆される。

これらの現象は液体Teに特有なものではなく、SeとTeの混合系においても共通する特徴である。液体TeにSeを加えると σ は減少して半導体へと転移し、 $\log\sigma$ が $1/T$ に対して直線的な温度依存性を示す温度領域が広がる(図1-4参照)。液体Se-Te混合系も十分高温では σ が増加してactivation type の温度依存性からずれる。このときの温度を金属化点と呼ぶことにすると、Se濃度が増えるに従い、金属化点は高くなる。図1-8に示すように液体Se-Te混合系の密度の温度依存性はS字カーブを描き

[T10]、密度が極大を示す温度はSe濃度の増加とともに高温側に移動する。体積収縮と金属化がほぼ同じ温度で起き、半導体－金属転移が構造変化と関係していることが示唆される。図1-9は液体Se-Te混合系の音速を示す。液体Teにおいて観測された音速極小点は、Se濃度増加に伴い高温側へ移動する。

常温常圧で半導体である液体Seも高温高压下では金属的性質を示す。図1-10にSeの相図が示されている。この温度－圧力平面上に等伝導度線((a)図)[E5, W4]及び等密度線((b)図)[F6]が描かれている。その電導度は1500℃、200MPaで $200\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ に達する。高温高压下で等密度線に折れ曲がりが見られるが、これは半導体－金属転移に伴って、液体Teと同様に体積収縮の傾向を示している。

1-3 液体‘金属’テルルの構造に関する論争の歴史と現状

液体テルルの構造については、X線回折、中性子回折、広範囲X線吸収微細構造(EXAFS)など1970年代初めから多くの研究が行われている。Tourandらの中性子回折実験[T2]を基にして、CabaneとFriedel[C1]は液体テルルの構造モデル(CFモデル)として、Asのような3配位結合を持ったTeのネットワーク構造を考えた(図1-11)。このモデルに従えば、4個のp電子のうち、3個が隣接原子との σ 結合に、残り1個が伝導帯に供給され(図1-12)、液体Teが金属的性質を示すことになる。この後、Tourand[T7]、Hawkerら[H3]、Bellissent[B6]、Nyuyenら[N2]、Enderbyら[E4]による中性子回折、及びWasedaら[W1]、Hoyerら[H2]によるX線回折が報告され、基本的にはCabaneとFriedelが提案したモデルを支持すると考えられてきた。また、MagañaとLannin[M5]は、液体テルルのラマン散乱を測定し、アモルファス砒素のスペクトルとの類似性から、CFモデルを支持した。

しかし、Cutler[C3]は、CF 3配位ネットワークモデルではフェルミレベルが伝導帯に位置するため、熱起電力の符号が正であるという測定結果と矛盾することを提案した。彼は、液体テルルの構造として、一配位のサイト(1F)と三配位のサイト(3F)が欠陥として多く含まれていると指摘した。また、初期の回折実験から求められる二体分布関数 $g(r)$ には、3.8Åと4.5Å付近に第2、第3ピークが存在し、このこともCFモデルの基盤となっていた。しかし、Hoyerら[H1]は、これらのピークは構造因子 $S(Q)$ からのフーリエ変換の際の変換レンジに大きく依存することを見出した(図

1-13)。彼らは、液体Teにおいて $S(Q)$ の高 Q 側をモデル関数でフィットしそのパラメータを用いて $S(Q)$ の Q 領域を広げることを提案し、その様にして求められた液体Teの最近接配位数は約2となることを示した(図1-14)。最近行われたBellissentら[B7]、Takedaら[T11]、Wellandら[W2]、Menelleら[M1]、Misawa[M2]、Tsuzukiら[T5]の回折実験では3.8Åと4.5Åのダブルピークは観測されていない。例としてMenelleら[M1]による中性子回折より求めた $g(r)$ を図1-15に示す。第2ピークは4Å付近にあり、過冷却液体状態へと温度を下げることににより第1ピークと第2ピーク間の谷が明確になることが分かる。また、Enderbyら[E1]は、Teの配位数を動径分布関数の第一ピークの面積から評価することに異を唱えた。回折実験から求められる液体Teの $g(r)$ の第一ピークは、第二ピークの低 r 側の裾と良く分離されておらず、面積評価の際に結合に関与していないTeも数えている可能性を指摘している。このように最近の回折実験による結果は、Teが液体中でむしろ結晶と同じく2配位鎖状構造を取っていることを示している。SilvaとCutler[S2]は、液体Teの光学測定の結果を解釈するには高密度の1F欠陥が必要であり、3～4原子から成る短い鎖状テルルが1F欠陥によって生じる電荷分布の揺らぎによって静電的に隣接鎖と相互作用すると提唱した。

Tamuraら[T9]は液体Teが二配位鎖状構造をもつと考え、局所構造に敏感なEXAFS測定から鎖内結合に注目した解析を行った。その結果、液体TeのEXAFSスペクトルは単一のTe-Te結合ではフィッティングできず、二配位鎖状構造を取ったテルルの鎖内共有結合の中に約2.8Åの短い結合と約3.0Åの長い結合が存在すると報告した(図1-16)。図1-17に長・短結合の配位数を温度の関数として示している。

Misawa[M6]は分子性液体について、中性子回折より得られた $S(Q)$ から分子内相関と分子間相関を分離する解析方法を開発した。彼はこの方法を液体Teの解析に適用し[M2]、鎖状構造モデルによるfittingを行った。Te鎖を Te_2 dimerの連結によって表し、 $S(Q)$ を配向相関を持たない Te_2 dimer “剛体球”の構造因子と Te_2 dimer間の配向相関による補正項に分解した。さらに配向相関補正項を、一つの鎖を構成する隣接dimer間の配向による寄与と隣接鎖の中のdimerとの配向相関による寄与に分け、 $S(Q)$ 及び $g(r)$ における鎖内相関と鎖間相関を見積った(図1-18)。その結果、 $S(Q)$ の第1ピークは主に鎖間相関により生じていること、 $g(r)$ の鎖内の第1近接と第

2 近接の間に隣接鎖間相関を表す分布があり、そのために $g(r)$ の第 1 ピークと第 2 ピークの間の谷が埋まっていることが示された。図1-19は鎖内、鎖間の原子配置の様子を示している。TsuzukiらはMisawaの方法[M2]を応用して、液体Teの $g(r)$ を、長短 2 種類の結合を仮定した鎖内相関と、隣接鎖間の相関に分離した(図1-20)[T5, T6]。その結果は、430℃では鎖内において長・短結合が交互に並ぶジグザグ的な局所配置をとること、NaCl結晶中に20nm径の微小Te液滴を閉じ込めることによって実現した280℃の著しい過冷却液体状態では短結合のみから成る螺旋鎖的な局所構造を取ることとを示している[T6, Y2]。Bicharaら[B4]によって最近行われた液体Teのtight-binding Monte Carlo simulation の結果から、融点直上の480℃において長・短二種類の共有結合の存在が示唆されている。Ikenotoらは液体Teの光反射率測定から交流伝導度を得た(図1-21)[12]。過冷却域への温度降下とともに $\hbar\omega = 0$ (eV)の近傍で交流伝導度の低下が見られ、金属から半導体へと転移していく過程が観測されている。

2. 2eVにピークを示す main band は、長結合の結合軌道 σ_L とその反結合軌道 σ_L^* の間、及び σ_L^* と短結合の反結合軌道 σ_S^* の間の電子遷移によると考えられる。

1-4 アルカリ-テルル化合物の結晶構造

図1-22にNa-Te、K-Te、Cs-Te混合系の相図を示す[P6, P3]。Rb-Te混合系もCs-Teと同様な相図を示すと考えられている。K-Te、Rb-Te、Cs-Te系はすべて約20at. %アルカリの組成近傍に共晶点がある。Na-Te系のみ12.5at. %Naに共晶点を有する。また相図に示されているように、様々なアルカリ：テルルの整数比化合物が存在する。図1-23に幾つかのアルカリ-テルル間化合物におけるTeおよびアルカリの配置の特徴を示す。(a)図は LiTe_3 を示しており[Y2]、基本的に3回螺旋鎖を形成しているTe鎖間をLi原子が埋めるような構造を取る。(b)図は Rb_2Te_5 であり[B5]、この結晶構造の中でTeは連結した6員環鎖を形成する。RbはTe 6員環の連結部にできる4配位のTeに電子を供給し、安定化させる役割を果たしている。 Cs_2Te_5 も同様な構造を取る[B5]が、6員環が Rb_2Te_5 の椅子型ではなく、舟型構造を取る。(c)図は Rb_2Te_3 の構造[B2]を示す。この結晶構造の中で、Teは Te_3^{2-} の polyanion を形成している。(d)図の Cs_2Te_3 [B2]や K_2Te_3 においても Te_3^{2-} の polyanion が構造の中に見られる。このように化合物中のアルカリ原子は鎖を構成するTe原子と置換するのではなく、Te鎖を安定

化するためにTe鎖間に挿入されたり、Te鎖を相互に連結するような配置をとる。

1-5 Saboungiグループを中心とした液体アルカリ-テルル混合系の研究

Saboungiらのグループは液体K-Te混合系における化合物形成に焦点をあてて熱力学的性質、電子輸送現象、中性子回折による構造解析と多面的な立場から議論を加えてきた。Petricら[P6]はelectromotive force (emf) の測定を行い、K-Te混合系の excess stability(*脚注) は、純粋なテルルからK濃度が増えるに従って増加し、12at.% K の組成で一旦小さな極大をとった後、30at.% K から 50at.% K の組成領域で急激に増大する(図1-24)。Na-Te混合系は、K-Te混合系ほど大きな excess stability を示さず、K-Te混合系で極大が見られた12at.% アルカリ の組成近傍に極大が存在しない。10at.% Na から 25at.% Na の組成領域でほぼ一定の値をとり、K-Te混合系と同様の傾向を見せる。図1-25にアルカリ原子の部分剰余エントロピーを示す[P6]。Na-Te系、K-Te系いずれも10at.%~30at.%アルカリの組成領域にピークを持つ。液体K-Te混合系の剰余比熱を図1-26に示す[P3]。5at.% K 近傍に比熱の極大が見られる。彼らは液体TeをCF モデルの3配位ネットワークの結果できる6員環として捉え、Te 6員環の中心の上下にアルカリが配位していると考えた。

電導度については、古くはKrausとGlaso[K4]による液体Na-Te混合系の測定がある。

(*脚注) 液体K-Te混合系のemf測定には、Kの半透膜として機能するK-β alumina を用いて、K-Te | K-β alumina | K の濃淡電池を作りその起電力Eを測定する。このときEはKの部分ギブス自由エネルギー ΔG_K と次の関係を満たす。

$$-FE = \Delta G_K = RT \ln a_K = RT \ln X_K + RT \ln \gamma_K$$

ここで、FはFaraday定数、Rは気体常数、 a_K は活量、 X_K はKの濃度、 γ_K は活量係数である。excess stability 関数は以下のように定義され、溶液における秩序形成の指標となる。

$$ES = \left(\frac{\partial^2 G^E}{\partial X_i^2} \right)_{T,P} = \frac{RT}{1-X_i} \left(\frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial X_i} \right)_{T,P}$$

また、Kの部分エントロピー ΔS_K 、部分剰余エントロピー S_K^E 、部分エンタルピー ΔH_K は

$$\Delta S_K = F \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right), \quad S_K^E = \Delta S_K + R \ln X_K, \quad \Delta H_K = \Delta G_K + T \Delta S_K$$

で与えられる。Kの剰余比熱 $C_{P(K)}^E$ は $C_{P(K)}^E = T \left(\frac{\partial^2 \Delta G_K}{\partial T^2} \right)$ となる。剰余関数は実在混合系に対する熱力学量の理想混合溶液からのずれの程度を示す。

彼らは、Na添加により、系は金属から半導体へと転移することを報告している。またFortner ら[F2]は液体K-Te混合系の電導度と熱電能を測定した。K添加により電導度は急速に減少し、金属から半導体へと転移すること(図1-27)、熱電能は 30 at. % K 組成近傍に極大が現れ、大きな正の値をもつ(図1-28)を示した。

Fortnerら[F1]は、excess stability が極大を示す 12 at. % K と 50 at. % K の組成で中性子回折実験を行った。構造因子 $S(Q)$ (図1-29)の第一ピークの低波数側にプレピークを観測し、50 at. % K の組成ではピーク強度がより増大することを見出した。彼らはこのいわゆるFSDP(first sharp diffraction peak)の出現は液体K-Te混合系のユニークな構造に関係していると考えた。すなわち、液体 $K_{12}Te_{88}$ において5～10個のTe原子から成る Te_n^{2-} イオンが、また液体 $K_{50}Te_{50}$ では Te_2^{2-} のZintl規則を満たすイオンが液体中に存在すると結論した。また、12 at. % K の動径分布関数は、2.78 Åの位置にTe-Te共有結合を表す第一ピークを持ち、長距離側の第二ピークとの分離が液体Teの場合と比較するとかなり明瞭であることを指摘した(図1-30)。

液体 $K_{12}Te_{88}$ のラマン散乱の測定[F3]では、 140cm^{-1} 付近にバンドを観測し、液体テルルよりもむしろアモルファスTeのバンドに似ていると報告している(図1-31)。 $K_{50}Te_{50}$ については液体及び結晶のラマン散乱を測定し、そのスペクトルの類似性から結晶において確認されている Te_2^{2-} Zintlイオンが液体中にも存在することを確認できたとしている(図1-32)。

1-6 研究目的

液体Teの金属的性質の起源については、液体金属の分野で長い間議論の対象となってきた。これまでに様々な構造モデルが提唱され、それに応じた電子状態の説明がなされてきた。最近の研究結果から、我々は液体Teの金属化の機構を以下のように考えている。液体Teは融点直上で短い二配位共有結合鎖が鎖間方向に stack した構造を有する。液体Seに比べて広がったLP軌道を有するTe鎖は、隣接鎖との間に強い相関をもつ。LP軌道から隣接鎖の反結合軌道への電荷移動により長い共有結合が現れるとともに、LPバンドの幅が広がり、鎖間方向にホール伝導が生じる。

この液体Teにアルカリ金属を加えると、アルカリ原子からテルル鎖への電子供給が期待される。Na, K, Rb, Csと添加するアルカリの種類に応じたイオン化傾向の強

さ、及びアルカリの添加量をプローブとして、液体Teに引き起こされる電気物性や構造の変化を調べることは、液体Teの金属性の起源、さらにその電子状態と構造の関りを解明する上で重要である。以下の点に力点を置き、液体K-Te混合系と液体Rb-Te混合系を中心に、その電気物性、構造、ダイナミクスについて検討する。

- アルカリの種類に応じたイオン化傾向の差が液体アルカリ-テルル混合系の電気物性にどのような効果を及ぼすか
- アルカリ-テルル鎖間の電荷移動がTe鎖にどのような変化を引き起こすか、Te鎖が維持されるか、その局所構造は如何に変わるか
- アルカリ原子がTe鎖のなかでどのような配置をとるのか、Te鎖の終端子(terminator)として働くのか、あるいはTe鎖の間に挿入されるのか
- アルカリ原子とTeの相互作用が、この系のダイナミクスにどのような効果を及ぼしているか
- Saboungiグループが主張するTeのpolyanionは存在するのか、金属-半導体転移が彼らの指摘する3F欠陥の減少によるのか

研究の手段として、電導度、密度、EXAFS、中性子回折、中性子非弾性散乱、中性子準弾性散乱の各測定を行った。

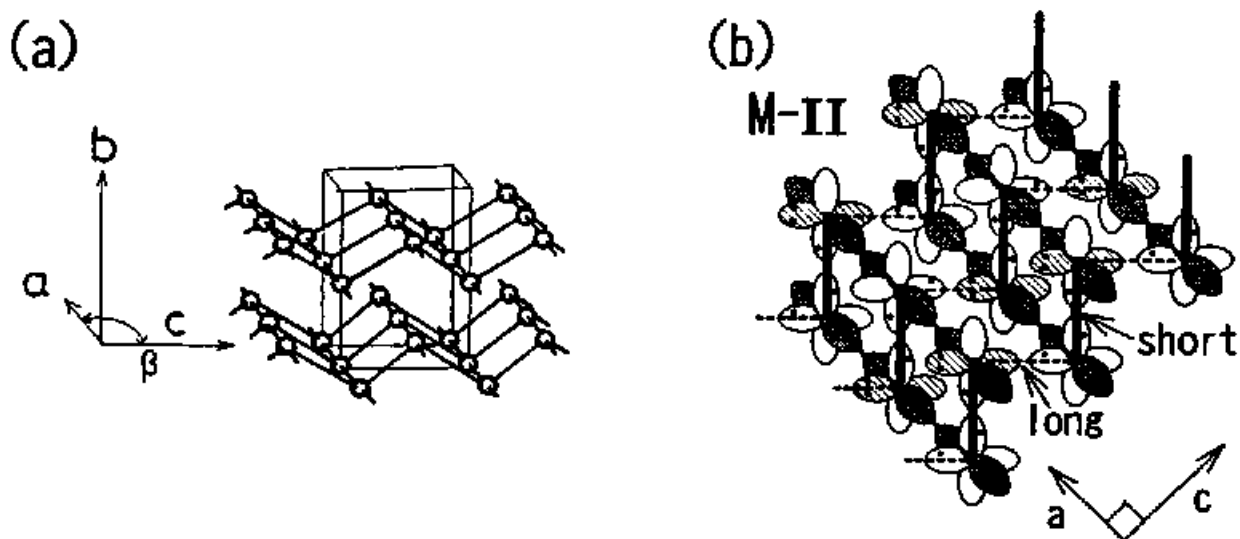


図1-2. (a)m-Teの構造. 単位セルが細実線で示されている. (b)m-Teのp-電子軌道の配置に関するShinoi-Fukutomeモデル. 太実線が短い共有結合($\sim 2.8 \text{ \AA}$), 破線が長い共有結合($\sim 3.1 \text{ \AA}$)を表し, 斜線を付けた軌道は孤立電子対(LP)軌道, 影付きの軌道はa軸に沿った $3/4$ filled のp-軌道を示す[ref. 01].

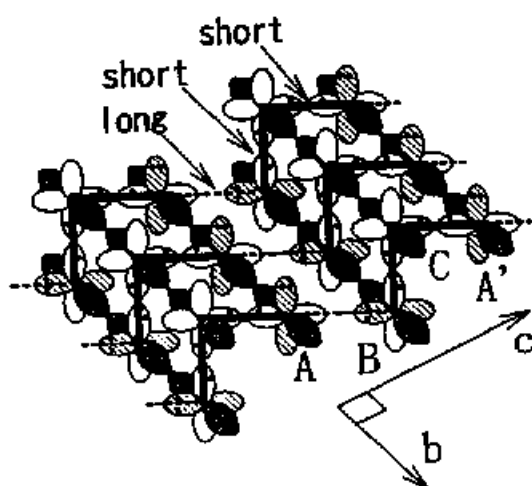


図1-3. m-Seのp-電子軌道の配置. 太実線が短い共有結合($\sim 2.3 \text{ \AA}$), 破線が長い共有結合($\sim 2.6 \text{ \AA}$)を表し, 斜線を付けた軌道は孤立電子対(LP)軌道, 影付きの軌道はb軸に沿った $2/3$ filled のp-軌道を示す[ref. 01].

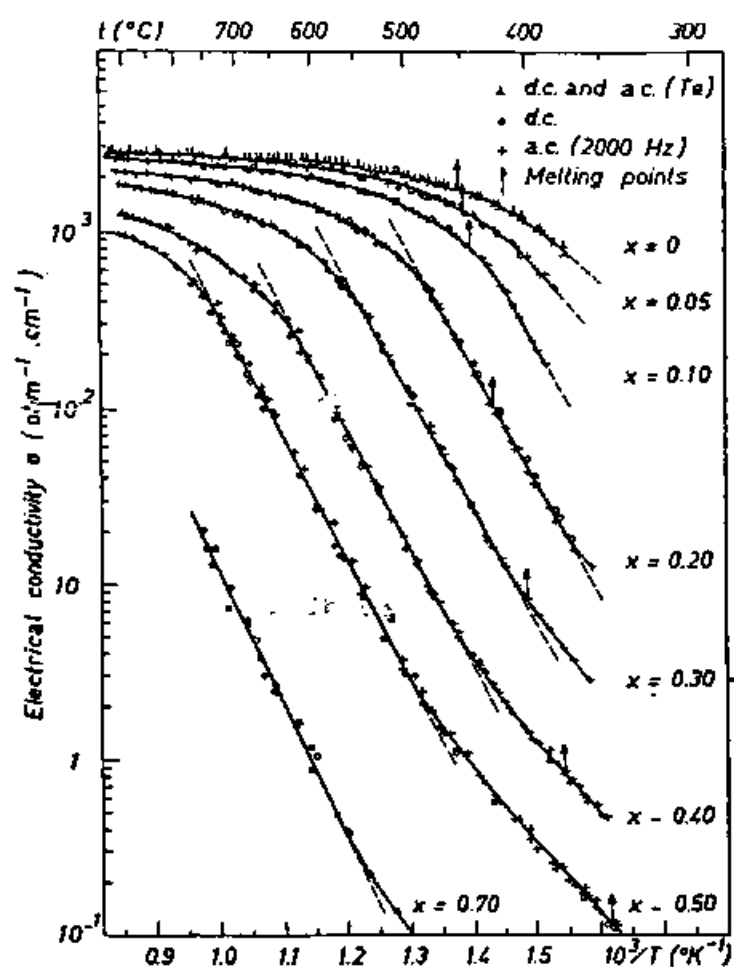


図1-4. 液体 $\text{Se}_x\text{Te}_{1-x}$ 混合系の電導度[ref. P2]

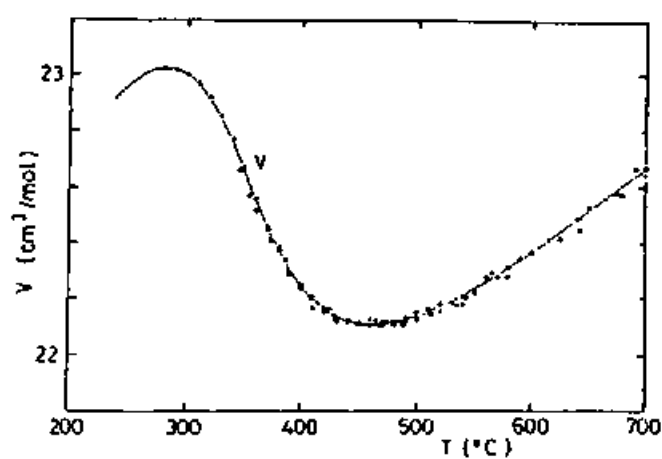


図1-5. 液体Teのモル体積[ref. T3]

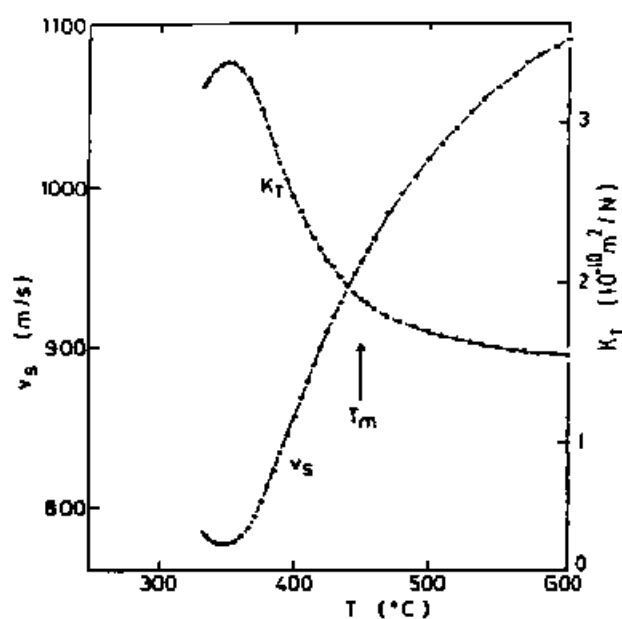


図1-6. 液体Teの音速と等温圧縮率[ref. T3]

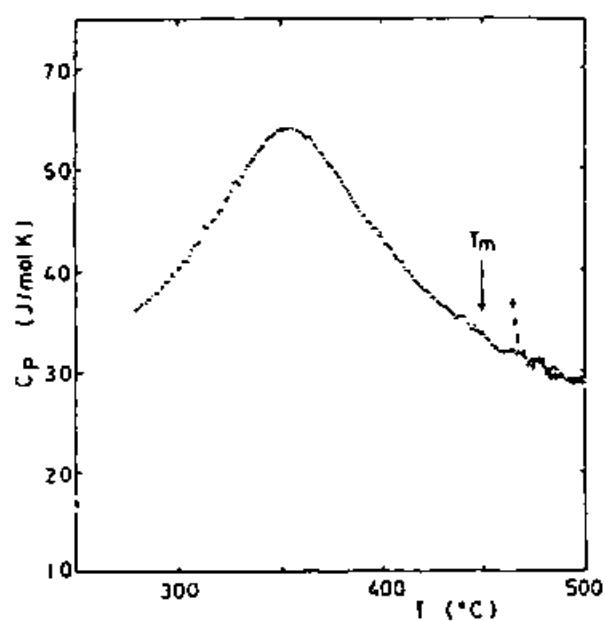


図1-7. 液体Teの過冷却温度領域における定圧比熱[ref. T3]

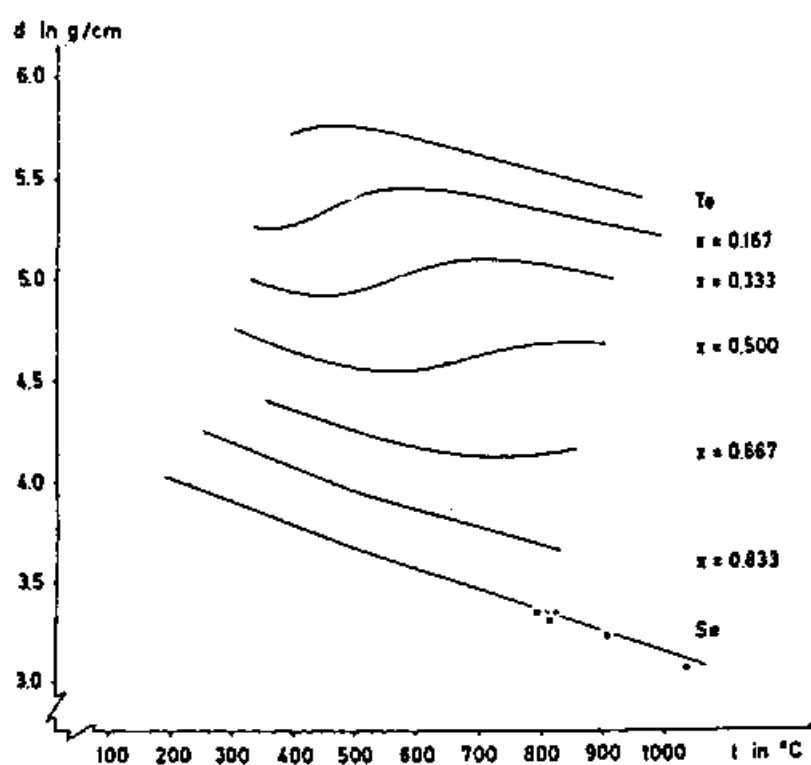


図1-8. 液体 $\text{Se}_x\text{Te}_{1-x}$ 混合系の密度[ref. T10]

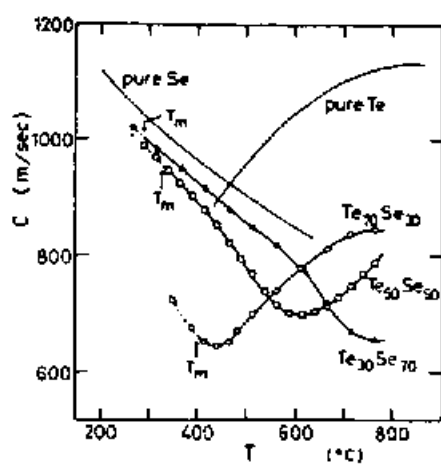
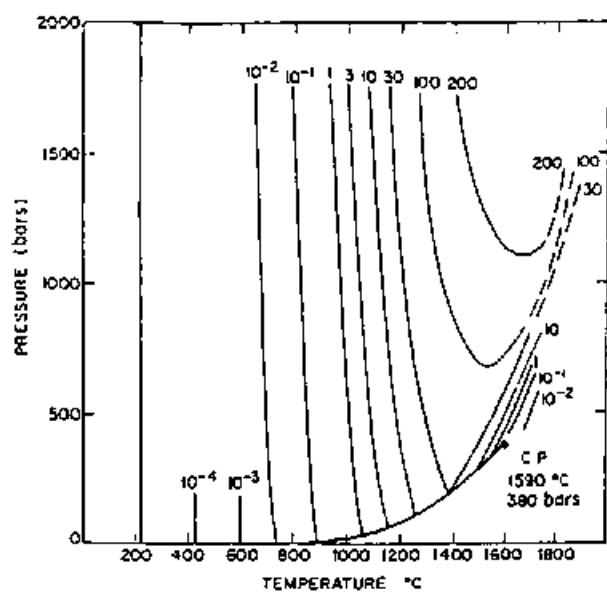


図1-9. 液体 $\text{Se}_x\text{Te}_{1-x}$ 混合系の音速[ref. Y3
但し液体Teのデータはref. G4]

(a)



(b)

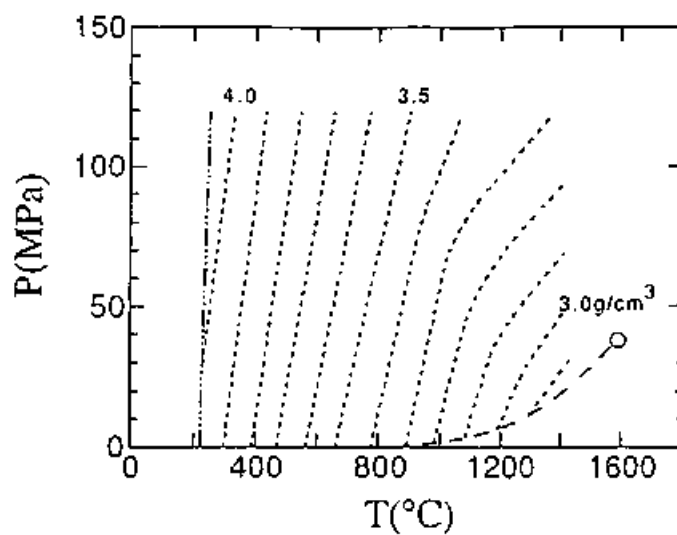


図1-10. Seの相図 (a)等電導度線[ref. E5, W4] (b)点線：等密度線，
破線：飽和蒸気圧曲線，○：臨界点[ref. F6]

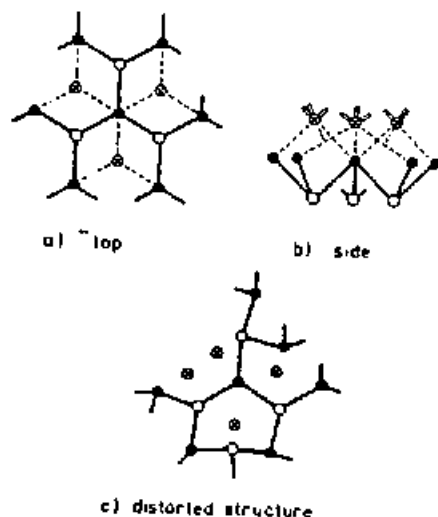


図1-11. Cabane & Friedel による液体Teの構造モデル[ref. C1]

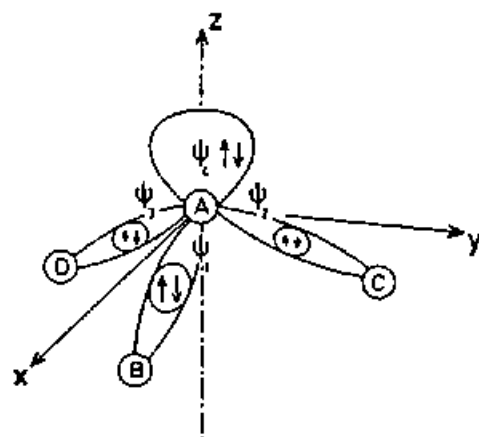


図1-12. Cabane & Friedel モデルに基づくTe原子の混成原子軌道[ref. C1]

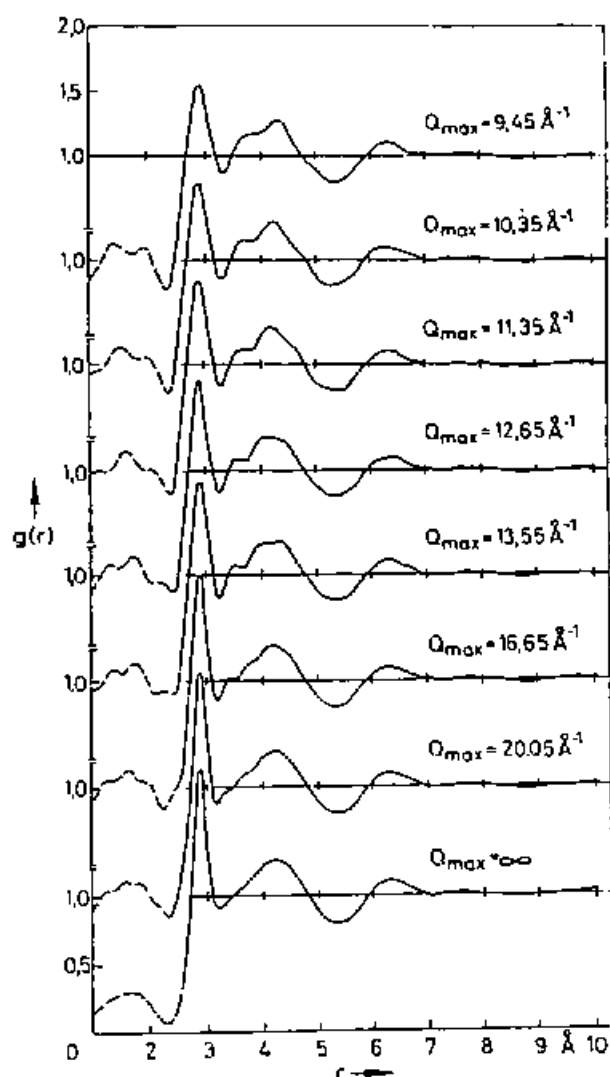


図1-13. $S(Q)$ のhigh Q 領域をモデル関数で補って求めた液体Teの $g(r)$ 。積分区間の上限 Q_{max} の取り方に関する $g(r)$ への影響。[ref. H1]

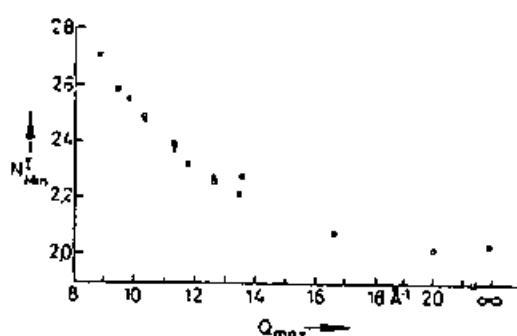


図1-14. 液体Teの最近接配位数。 $S(Q)$ から $g(r)$ への積分の上限 Q_{max} の影響。[ref. H1]

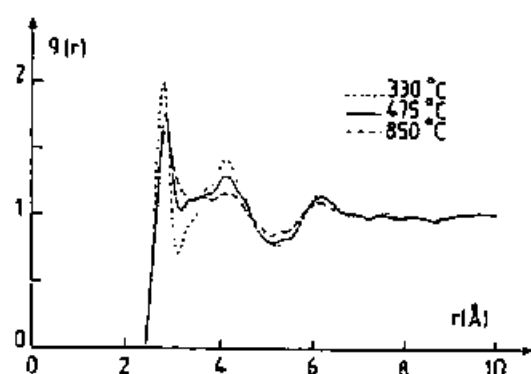


図1-15. 中性子回折より求めた液体Teの二体分布関数[ref. M1]

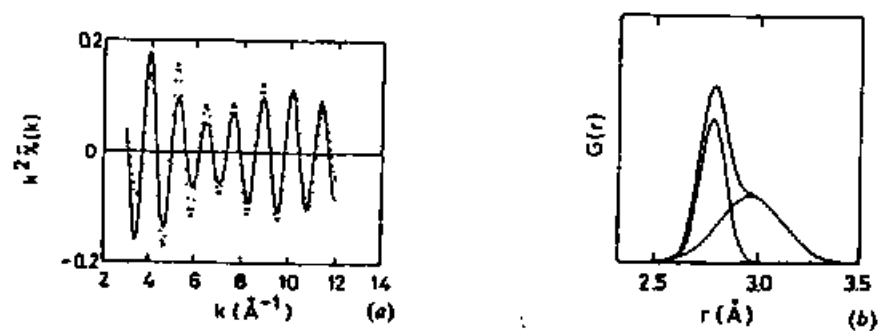


図1-16. (a)液体TeのEXAFS振動（点線）と長・短2種類の結合を仮定して行ったフィッティング結果（実線） (b)長・短2種類のボンドの分布 [ref. T9]

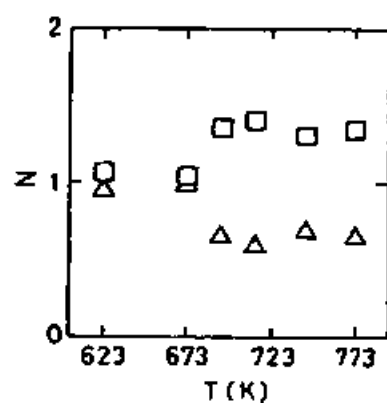


図1-17. EXAFS解析による液体Teの長・短結合の配位数の温度依存性 (\square :長い結合, \triangle :短い結合) [ref. T9]

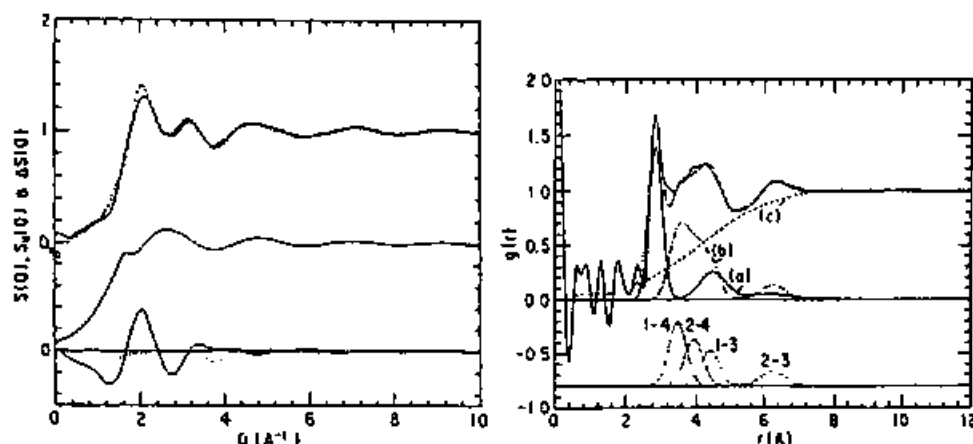


図1-18. 液体Te 490℃の $S(Q)$ と $g(r)$ [ref. M2]. MisawaはTe鎖を Te_2 dimer の連結によって表し、 $S(Q)$ を以下の式に従って、鎖内及び鎖間相関に分離した。

$$S(Q) = S_u(Q) + \Delta S(Q)$$

$$= S_u(Q) + \Delta S_{\text{intra}}(Q) + \Delta S_{\text{inter}}(Q)$$

$$S_u(Q) = F_1(Q) + F_u(Q)[S_c(Q) - 1]$$

$$\Delta S_m(Q) = n_m \left[\frac{1}{2} \sum_{\alpha\beta} \left\langle \exp(i \mathbf{Q} \cdot (\mathbf{R}_c + \mathbf{r}_\beta - \mathbf{r}_\alpha)) \right\rangle \exp\left(-\frac{\Delta_{\alpha\beta}^2 Q^2}{2}\right) - F_u(Q) \frac{\sin QR_u}{QR_u} \exp\left(-\frac{\Delta R_u^2 Q^2}{2}\right) \right]$$

ここで、 $S_u(Q)$ は配向相関を持たない Te_2 dimer の構造因子で、 $F_1(Q)$ はdimer の形状因子、 $F_u(Q)$ は配向相関の無いdimer 間の形状因子、 $S_c(Q)$ はその構造因子である。 $S_c(Q)$ として剛体球モデルの構造因子を用いる。 $\Delta S_{\text{intra}}(Q)$ はdimer の鎖状連結に関する補正項、 $\Delta S_{\text{ext}}(Q)$ は鎖間の配向相関に関する補正項である。これらはともに $\Delta S_m(Q)$ のように表せる。 $\Delta S_m(Q)$ の[]の中の第1項は、 α サイトに居るdimer と隣接する β サイトに位置するdimer の間の配向相関を表す。第2項は $S_u(Q)$ により剛体球近似された β サイトを第1項の配向相関term に置き換えることを意味する。

左図に中性子回折実験による $S(Q)$ (点)、 $S_u(Q)$ (細い実線)、 $\Delta S_{\text{intra}}(Q)$ (点線)、 $\Delta S_{\text{inter}}(Q)$ (太い実線)を示す。右図は $g(r)$ を(a)鎖内相関、(b)配向相関を有する鎖間分布、(c)配向相関を持たない鎖間分布に分解している。鎖間相関に関して図1-19の番号を付した原子間の分布に分離している。

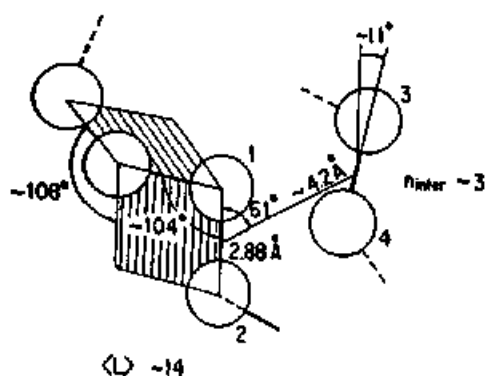


図1-19. 液体Teの鎖内、鎖間相関 [ref. M2]

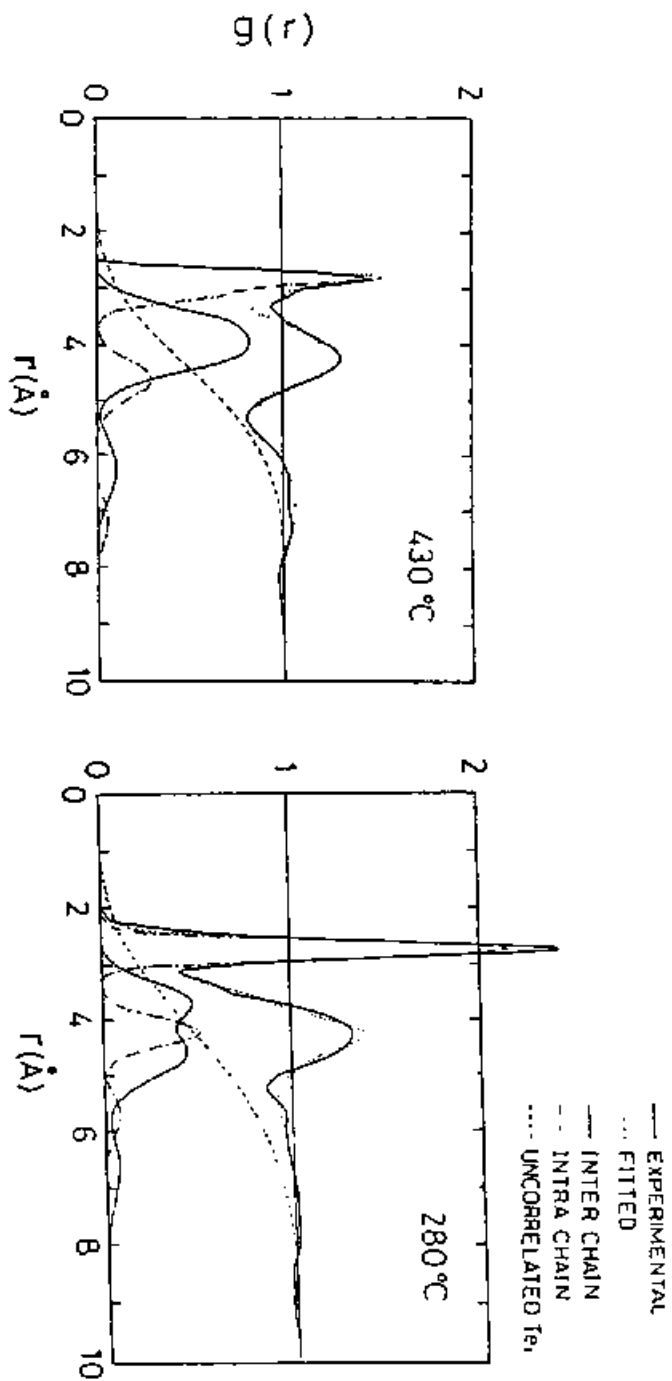


図1-20. 液体Teの二体分布関数と鎖内鎖間相関[ref. T5]。鎖内に長・短2種類の共有結合の存在を仮定している。フィッティングの結果は、430°Cでは長・短結合が交互に並ぶジグザグ局所配置を取り、280°Cの著しい過冷却状態では短結合のみから成る螺旋的な局所構造を取る

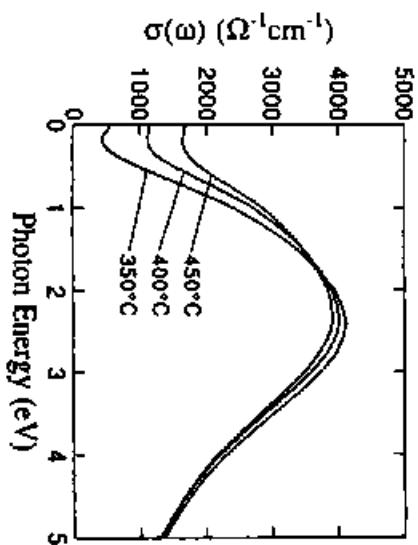


図1-21. 液体Teの過冷却温度領域における光反射率より求めた交流伝導度[ref. 12]

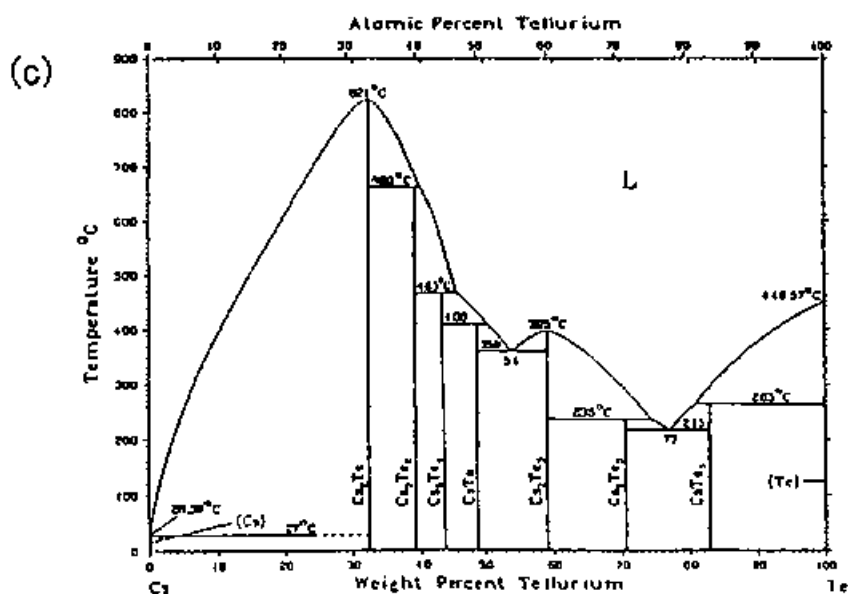
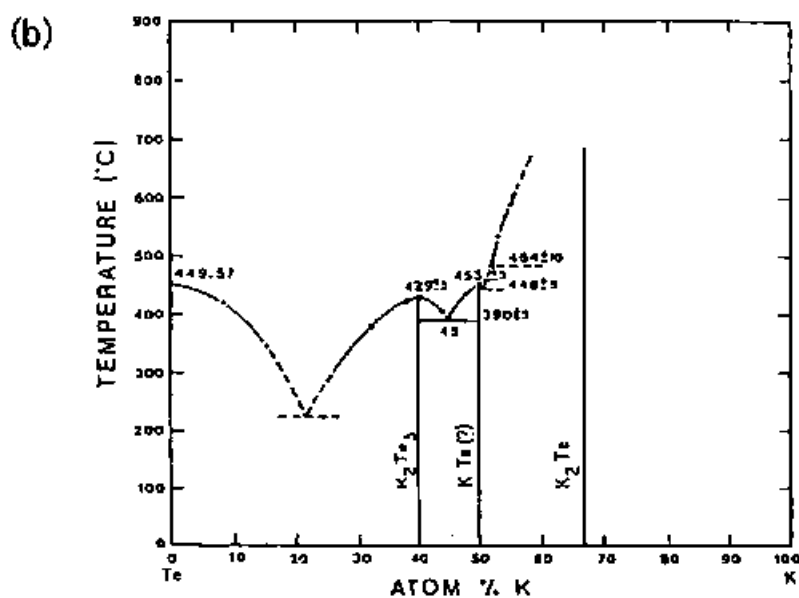
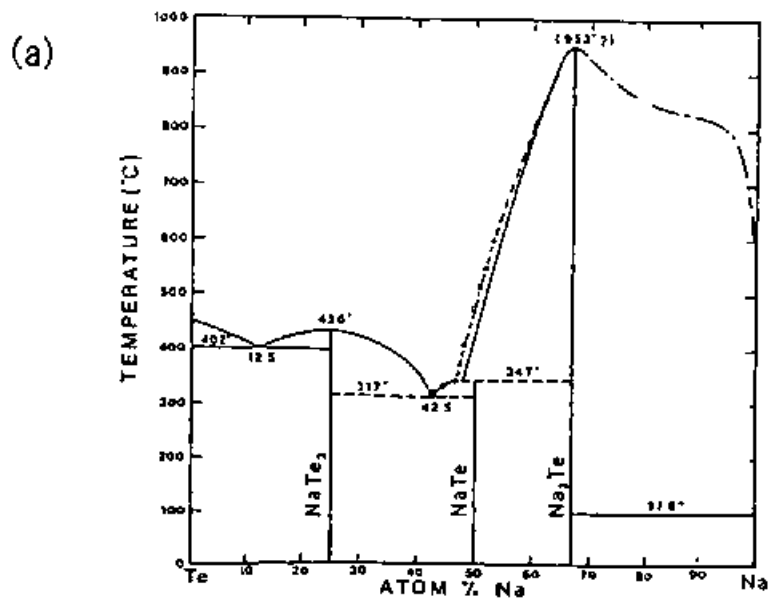


図1-22. アルカリ-テルル混合系の相図 (a)Na-Te混合系 ref. P6] (b)K-Te混合系 ref. P3] (c)Cs-Te混合系

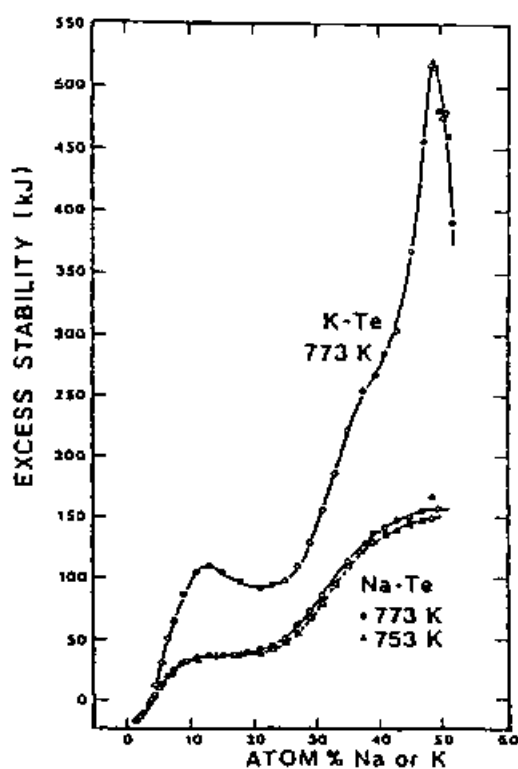


図1-24. 液体Na-Te混合系と液体K-Te混合系のemf (electro motive force)測定より求めた excess stability [ref. P6]

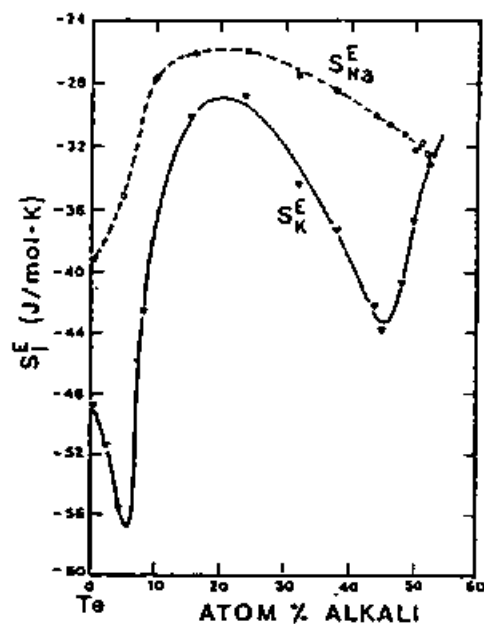


図1-25. 液体Na-Te混合系と液体K-Te混合系の500°Cにおけるアルカリ原子の部分剰余エントロピー [ref. P6]

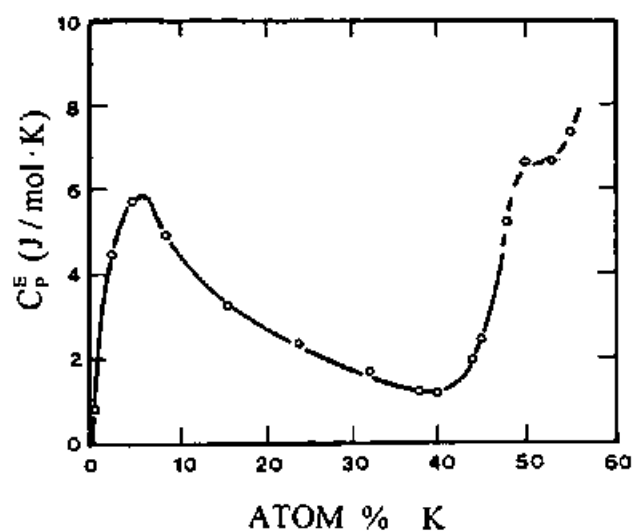


図1-26. 液体K-Te混合系のKの剰余比熱 [ref. P3]

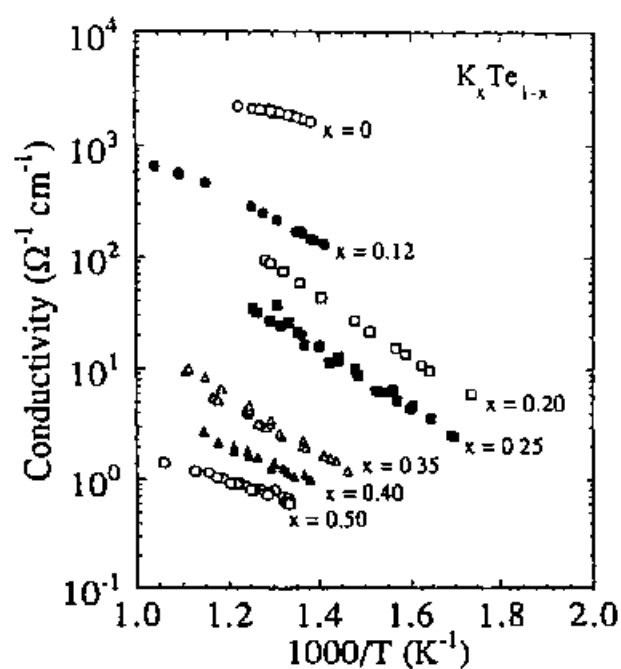


図1-27. 液体K-Te混合系の電導度 [ref. F2]

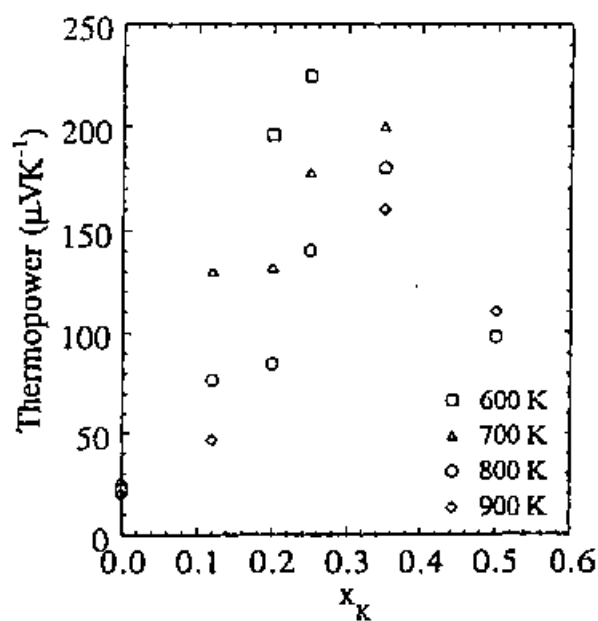


図1-28. 液体K-Te混合系の熱起電力 [ref. F2]

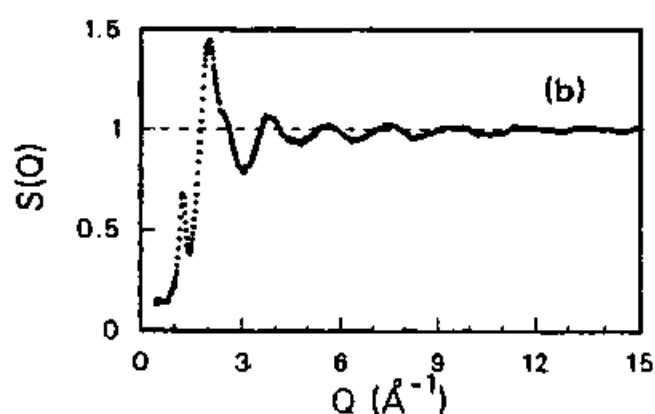
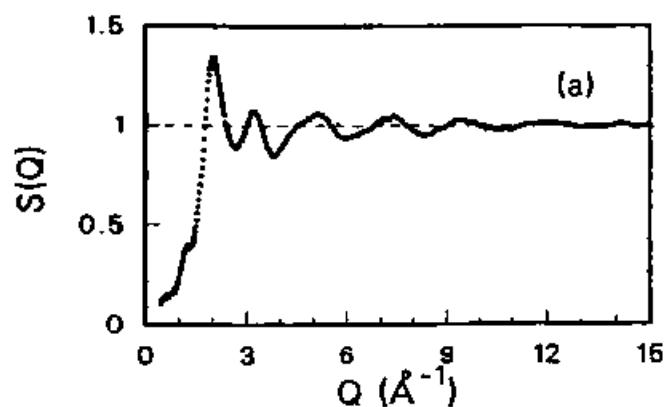


図1-29. 液体K-Te混合系のS(Q) (a)液体K₁₂Te₈₈ 450°C (b)液体K₅₀Te₅₀ 450°C [ref. F1]

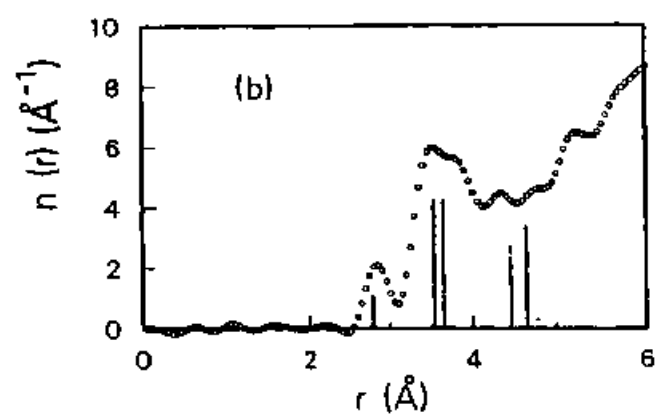
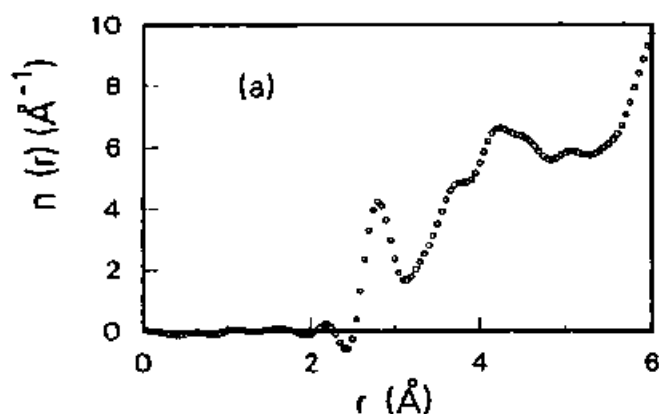


図1-30. 液体K-Te混合系の動径分布関数 (a)液体K₁₂Te₈₈ 450°C (b)液体K₅₀Te₅₀ 450°C [ref. F1]

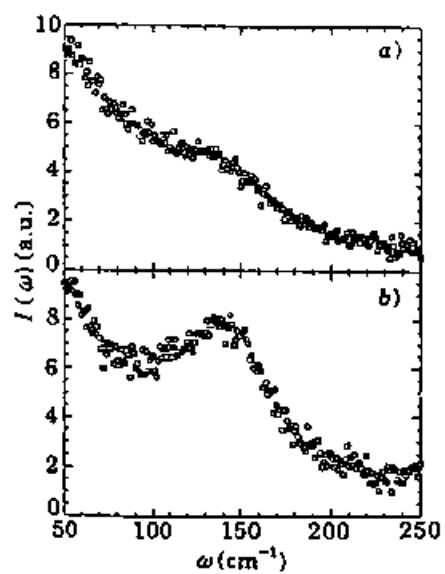


図1-31.
液体 $K_{12}Te_{88}$ のラマン散乱
(a)偏光解消成分(VH)
(b)偏光成分(HH) [ref. F3]

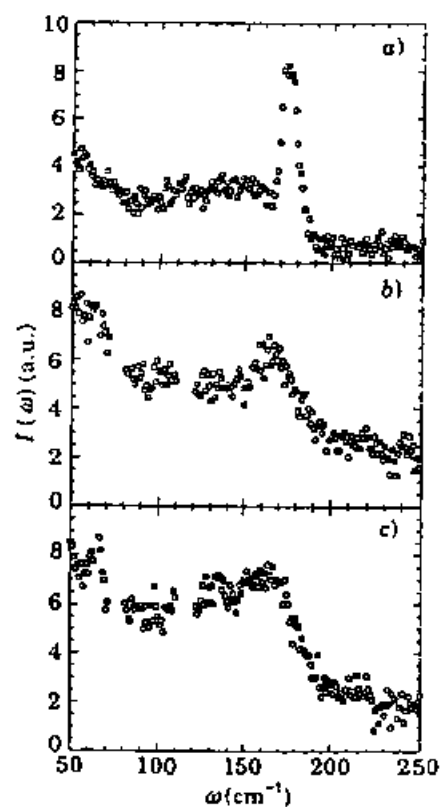


図1-32. $K_{50}Te_{50}$ のラマン散乱
(a)結晶 室温 偏光成分(HH)
(b)液体 475°C 偏光解消成分(VH)
(c)液体 475°C 偏光成分(HH) [ref. F3]

2章 測定方法

2-1 試料作成

アルカリ金属はテルルと激しく反応するため、試料の作成及び取扱いには細心の注意を要する。特にナトリウムとカリウムについてはケロシン中に保存された試料を用いたため、酸化被膜を除去する必要があった。これらの試料は、まずよく水分を取り除いたピンセットとカッターナイフを用いて、ケロシン中でバルク表面の酸化皮膜を削り取った。現れた金属面はすぐに空気に侵され始めるので、以下の操作を素早く行った。あらかじめアルカリ金属小片を入れて水分を取り除いたベンゼン中でケロシンを洗い落とした。その後図2-1のようなパイレックスガラス製の装置を用いて蒸留を行った。まずA部からB部にアルカリ試料を入れてA部から油拡散ポンプで真空引きする。ベンゼン等の揮発成分を充分取り除いた後、A部をバーナーで封じる。次にF部のガラスコックを開いて油拡散ポンプで充分真空引きした後、B部をバーナーで熱し、融解した試料をD部に導く。この際、空気に侵された金属面（薄い酸化皮膜）は融解せずに、B部のステンレスワイヤーによって絡め取られる。C部をガラス球で閉じた後、D部をバーナーで熱し、真空引き速度をF部のガラスコックで調節しながら、E部に蒸留試料を追い込む。最後にE部上方を封じて、純度の高いアルカリ試料のアンプルができる。

テルルと反応させる際には以下の手順で行った。まず上記作業でできた純度の高いナトリウムとカリウムのアルカリアンプル、または購入時点ですでに99.5%以上の純度を有するルビジウム、セシウムの市販アンプルの重量を測る。この段階でアルカリ試料の体積を評価することで、アンプル内のアルカリ試料の量をおおよそ見積もっておく。反応させるテルルは99.999%の純度の市販試料を粗い粉末にして、目指す組成に必要な量より少な目に計り取っておく。図2-2のようなパイレックス製ガラス容器のA部に計り取ったテルルをあらかじめ入れておく。以上の準備をした上で、以下の作業を高純度のアルゴン雰囲気置換したグローブボックス内で行う。アルカリアンプルの上部を割り、試料の入った下部をそのままガラス容器のD開口部よりB部に入れる。D部を片端にゴム風船をつなげた真空ゴム管で塞ぎ、E部のガラスコックを閉じてグローブボックスより持ち出す。D部をバーナーで封じた後、E部を油拡散ポンプに接続する。油拡散ポンプ内が充分な真空に達した後、E部を開

いて試料部を真空引きする。C部をバーナーで真空封じした後、電気炉で試料を加熱し反応させる。この際、アルカリ蒸気とテルル粉末を反応させるようにする。パイレックスガラスとアルカリ金属は 200℃以上の温度で反応するので、炉の温度は慎重にコントロールした。ナトリウムとカリウムについては、200℃以下では余り蒸気が生じず、反応がきわめて遅いために、テルル粉末とアルカリを直接反応させた。熔融アルカリが大量のテルルと触れると激しく反応し危険なので、熔融アルカリの中にテルル粉末をごく微量ずつ混合した。アルカリの全量がテルル粉末と反応した後にテルル融点直上の460℃まで電気炉の温度を上げて均一な混合試料を得た。アルゴン雰囲気グローブバッグ内でガラス容器を割り、あらかじめ重さの分かっている密封栓式の試料瓶に混合試料を入れ、全体の重さを計ることで試料の重量を得た。また、アルカリ試料の重量について、アンプルのガラス片上部及び下部の重さを計り、一連の作業前に測定していたアルカリ試料入りアンプル全体の重さから差し引くことで、アルカリの真の重量を得た。このようにしてできた混合試料の組成が分かったので、次に目的の組成の試料を得るために再度ガラス容器に混合試料と必要量のテルルを真空封じし、電気炉内で反応させた。こうしてできたアルカリーテルル混合試料は、取り扱う際に常にアルゴンもしくはヘリウム雰囲気内で扱い酸化を防いだ。

2-2 密度測定

京都大学放射性同位元素総合センター分館において、 ^{57}Co から放射される 122.060keVの γ 線透過を計測することにより、液体Rb-Te混合系の密度測定を行った。 ^{57}Co は、14、122、136keVの γ 線を放射しており、272日の半減期を持つ放射性元素である。122keVと136keVの放射線を分離するために、122keVでおよそ1.8keVの分解能を有する高純度ゲルマニウム半導体検出器を用いた。放射線検出部は熱雑音を防ぐため液体窒素温度に冷却されている。検出器からの微小電流をプリアンプで増幅し、スペクトロスコピーアンプで積分して、マルチチャンネルアナライザー(MCA)でパルス波高をA-D変換によってデジタル信号に変え、メモリーに取り込んでいる。線源、試料、測定器の位置関係を図2-3に示す。 γ 線源から検出器までの距離は約45cmで、密封 ^{57}Co 線源を置いた鉛製線源容器の蓋の4mm ϕ の穴、縦型電気炉の前後に

配置した鉛製コリメーター（2.5mmφ）によってコリメートされる。また、検出器部分は外部からの放射線によるバックグラウンドを少なくするため鉛ブロックで覆われた。図2-4が用いた高純度ゲルマニウム検出器による ^{60}Co のスペクトルである。この内のA部122keVの γ 線によるピークの面積、つまり総カウント数からバックグラウンドの寄与は差し引いて γ 線透過量を測定した。

液体試料の保持には図2-5に示すような石英ガラス製密封セルを用いた。 γ 線透過窓の厚みは片側約0.7mmで、試料厚は γ 線の強度が約 $1/e$ に減衰する程度にした。実際に実験で用いた典型的なガラスセルの試料厚は、液体Teで2mm、液体 $\text{Rb}_{20}\text{Te}_{80}$ で3mmであった。密度の絶対値を知るためには、正確な試料厚が必要である。測定試料に近い吸収係数を持ちかつ密度が詳しく分かっている液体 CH_2I_2 （常温で密度3.3212g/cc）を標準試料として用いた。つまり以下のような手順で測定を行った。

1. ブランク測定（セルを置かずに測定）
2. 空セル測定
3. セル内に入った液体 CH_2I_2 測定
4. ブランク測定
5. セル内に入った目的の液体試料測定
6. ブランク測定

ブランク測定を頻繁に行うのは、測定が1週間、2週間と長期に亘る場合、放射性元素の崩壊による線源からの γ 線放出量の低下が無視できないためである。C、H、I、Rb、Te等の質量吸収係数は[ref. V1]より得た。

2-3 電導度

液体K-Te混合系、液体Rb-Te混合系の電導度を四端子法により測定した。用いた測定セルは図2-6に示されている。電流・電圧端子として、0.5mmφのタングステン線がパイレックスガラス製セルに融着されている。測定に際しては、まず1規定程度の水酸化ナトリウムをセルに入れた状態で、各端子間に電流を流し、電気分解に伴って生じる水素により端子表面の酸化皮膜を還元し除去する。さらに標準試料としてあらかじめ常温で水銀の電導度を測定しておき、文献値[理科年表]と照らし合わせることで測定部の体積因子を求めておく。以上の準備を行った後、試料の測定に移

る。試料は真空中で電気炉により加熱融解された後に、水分を取り除いたヘリウムガスを導入することにより液体試料を測定部に導いた。また、同一条件下で様々な組成の試料を測定するために、鉄を埋め込んだガラス棒をセル外から永久磁石で操作することにより、上部の固体Teの小さな塊を1個ずつ測定部の液体試料に加えることにした。測定セルと電気炉は図2-7のように、石英ガラス製の密封容器に納め、ロータリーポンプにより軽く真空引きされた。この密封容器は、Teの塊を加えていったときに均一な試料を短時間で得ることができるよう、紙面の前後方向に揺ることができるようになっている。電導度の値は、熱起電力の影響を取り除くため、電流を逐次反転させて測定し、正方向と逆方向のときそれぞれにおいて生じる電圧の絶対値を平均化して求めた。

2-4 EXAFS

a) 施設

EXAFSは高エネルギー物理学研究所の放射光実験施設（フォトン・ファクトリー、以後PFと略する）に設置してあるBL-10BのEXAFSスペクトルメーター[N1]を用いて行った。BL 10Bビーム・ブランチは、PFリングを回る電子（または陽電子）がベンディング・マグネットによって軌道を曲げられるときに発する白色放射光を単色化してX線を得ている。PFリングは通常加速電圧2.5GeV、蓄積電流360mAで運転されているが、年に数日3.0GeV、180mAの運転も行っている。ベンディング・マグネットによる放射光の臨界（最大）エネルギーは加速電圧の3乗に比例するので、3GeV運転時は2.5GeV運転時の約1.7倍の臨界エネルギーになる。このとき白色光は 10^{12} photons/s/mm²/mrad²/0.1% b. w. のビーム輝度（brilliance）を持っており、例としてビーム・ブランチは異なるが同じベンディング・マグネットを用いているBL-5の放射光強度を図2-8に示す[K3]。30keVのX線エネルギー領域では通常時の約20倍の強度が得られることが分かる。

b) 測定装置

BL 10Bに備え付けてあるEXAFSスペクトルメーターは、白色放射光を単色化するモノクロメーター部と、EXAFSスペクトルを観測する測定部からなっている。図2-9に装置概略を示す。X線の単色化にはSi(311)面のチャンネルカット結晶を用いており、

測定部光学系はモノクロ結晶の角度により高さの変わるX線ビームに合わせて、ステージごと上下させて測定試料のX線通過位置を一定に保っている。EXAFSスペクトルは透過法で測定し、試料前後のX線強度をイオンチャンバーにより計測している。イオンチャンバーを流れる微小電流をプリアンプにより増幅積分し、得られる電圧をV-Fコンバーターによってパルス周波数に変換する。パルスはスケーラーで設定時間カウントして、X線強度を計測する。用いるイオンチャンバーの長さ及び内部の気体は、X線のエネルギーに応じて変えた。 I_0 はX線の吸収率が20%程度になるように、Rb K-吸収端 (15.2keV) では長さ17cmのチャンバーにAr 25%N₂75%混合ガスを、Te K-吸収端 (31.8keV) では31cmの長さのチャンバーにArガスを満たした。 I は31cmの長さのチャンバーを用い、吸収端で100%近い検出効率を得られ、なおかつ高調波の検出効率ができるだけ低くなるように気体を選んだ。Rb K-吸収端ではArを、Te K-吸収端ではKrを用いた。

X線吸収係数 μ は

$$\mu t = \ln(I_0 / I) \quad (2-1)$$

により得られる。典型的な μt が図2-10に示されている。観測された吸収係数 μt からEXAFS振動 $\chi(k)$ を導出するには以下の方法を用いた。

(1) 測定した吸収端において、吸収係数 μt がそのとび $\Delta\mu t$ の1/3だけ増加した点を実際の吸収端と決め、この点のエネルギーが吸収端のエネルギー E_0 と一致するようにモノクロメーターの角度補正を行う。 E_0 の値としては文献値[ref. T1]を用いた。

(2) μt には試料や試料容器のよりエネルギーの低い吸収端による吸収も含まれている。これを取り除くため吸収端より低エネルギー部分を、Victoreen の表式[V3]に従って $\mu t \propto E^{-3.5}$ の曲線でフィットし、 μt から差し引く[T1]。

(3) 孤立原子による仮想的な吸収係数を $\mu_0 t$ として、EXAFS振動 $\chi(k)$ は、

$$\chi(k) = (\mu t - \mu_0 t) / \mu_0 t \quad (2-2)$$

と定義される。ここで k はX線を吸収した原子から放出される光電子の波数でX線のエネルギー E と

$$k = \sqrt{\frac{2m(E - E_0)}{\hbar}} \quad (2-3)$$

の関係で結ばれている。ただし m は電子の質量である。

こうして得られた $\chi(k)$ の典型例を図2-11に示す。

c) 実験方法

測定試料はアルカリ濃度40at%以下の液体K-Te混合系、液体Rb-Te混合系、液体Cs-Te混合系であり、Te K吸収端及びRb K吸収端におけるEXAFSスペクトルを測定した。液体試料の保持には図2-12のようなパイレックスガラス製密封容器を自作して用いた。セル内に真空封入された固体試料を電気炉で加熱融解した後に、ブレーカブルシールをガラスロッドで割り上部に封入された1気圧のヘリウムガスを導入することにより、液体試料を測定部の間隙に押し込んだ。測定部は、底部を0.3mmの厚みに平行に研磨したガラスカップ2つを、銅のスペーサーを挟んでT字ガラス管の両端から挿入し、端部を融着することで、適当な試料厚を得た。銅スペーサーは完成後硝酸で溶かした。典型的な試料厚はTe K吸収端における測定では、液体Teで50 μ m、アルカリとの混合試料で50~100 μ mであった。またRb K吸収端では200 μ m程度であった。スペクトルはエネルギーを約500点に分割し、一点当たりTe K吸収端における測定では10秒間、Rb K吸収端では1秒間カウント数を積算した。Te K吸収端のデータの一部は、3GeV運転時に得られたものである。

d) モノクロメーターのエネルギー分解能

Te K吸収端のエネルギーは31.8keVであり、このときのSi(311)モノクロメーターの角度はX線ビームに対しおよそ6.8°である。このことがRb K吸収端でのEXAFSと異なり、エネルギー分解能を悪くしている。以下に文献[ref. N3]に従って、Te K吸収端及びRb K吸収端でのエネルギーでの分解能を評価してみる。

モノクロメーターのエネルギー分解能は

$$\left| \frac{\Delta E}{E} \right| = \cot \theta_B \cdot \sqrt{\Delta \theta^2 + \Delta \omega^2} \quad (2-4)$$

で与えられる。ここで θ_B は分光結晶のブラッグ角、 $\Delta \theta$ は入射光の広がり、 $\Delta \omega$ はintrinsicな反射線幅（ロッキング曲線幅）である。入射光の集束性は 3.1×10^{-5} rad、スリットを通ることにより 4.4×10^{-5} radと見積もられており、これが θ に相当する。また分光結晶Si(311)の反射線幅 $\Delta \omega$ は8keVのX線エネルギーのところ

で 1.5×10^{-5} radと評価されており、波長の2乗に比例するので、

$$\Delta\omega = 1.5 \times 10^{-5} \times (8/E)^2 \quad (\text{rad}) \quad (2-5)$$

となる。またSi(311)面の面間隔は 1.638 \AA なので、 θ_B は、

$$\begin{aligned} \theta_B &= 14.4^\circ && \text{at } 15.2 \text{ keV} \\ &6.8^\circ && \text{at } 31.8 \text{ keV} \end{aligned} \quad (2-6)$$

となる。以上の値を(2-4)式に代入すると、 ΔE は

$$\begin{aligned} \Delta E &= 2.6 \text{ eV} && \text{at } 15.2 \text{ keV} \\ &11.7 \text{ eV} && \text{at } 31.8 \text{ keV} \end{aligned} \quad (2-7)$$

と見積もられる。

図2-13はSi(311)モノクロメーターのTe K吸収端EXAFSにおける波数分解能を波数に対してプロットしたものである。 $\chi(k)$ の振動はおおよそ $\sin(2kR)$ （ここで R は最近接原子間距離）であるので、液体Teの場合、 R が約 2.8 \AA として振動の周期が $\pi/R \approx 1.1 \text{ \AA}^{-1}$ となる。図にはその $1/4$ の値が破線で示されている。低波数側での波数分解能の悪さが目立つことが分かる。

これに対し、Rb K吸収端では分解能が約 2.6 eV であり、 $\chi(k)$ スペクトルにそれほど大きな影響を与えない。

2-5 中性子回折

a) 測定装置

中性子回折スペクトルは高エネルギー物理学研究所(KEK)ブースター利用施設(BSF)のパルス中性子源(KENS)を用いて、液体及びアモルファス物質測定用に設計されているHIT (High Intensity Total scattering)分光器[F4]により飛行時間計測法(time of flight method)で測定した[W3]。KENS施設内の装置配置図を図2-14に示す[KENS report より]。A部が中性子回折に用いたHIT分光器、B部・C部がそれぞれ2-6節・2-7節で説明するLAM-40、LAM-D分光器である。HIT分光器[F4]は図2-15に示されるように試料から散乱されてくる中性子を、線源に向かって左右両側に対称に配置された104本の ^3He カウンターで計測している。また105本目の検出器はfission monitorとして、線源から飛行してくる中性子線の経時プロファイルをモニターしている。中性子源は通常72パルス/秒で500MeV陽子ビームをウランターゲットに衝突さ

せ、核破砕 (spallation) 反応を引き起こすことでパルス中性子を得ている。発生したエネルギーの高い中性子は室温のポリエチレン冷却材により、100meV程度の熱中性子になる。HITでは波長0.1~1 Åの熱外中性子を用い、広い運動量空間 ($Q = 0.1 \sim 100 \text{ \AA}^{-1}$) の情報を得ることが可能である。検出器は1チャンネル2~8 μ sec (検出器の配置している散乱角によって異なる) のタイムステップで3810チャンネルの経時測定を行う。図2-16はfission monitorのスペクトルである。タイムステップの初期に見られる強度の大きな鋭いピークは、核破砕反応の際大量に発生する極めて高速な中性子線 (バースト中性子) を表している。サンプルによる散乱がすべて弾性散乱によるものと仮定すると、核破砕を起点として中性子が検出器に到達する時間を計測することで、中性子の速度が分かる。今検出器の散乱角は固定されているので、散乱前後の運動量と散乱角が分かっていることになり、中性子の運動量変化 Q が得られることになる。構造因子を得るためには、各検出器で得られたタイムスペクトルを規格化しつなぎ合わせる必要があるが、この目的のために試料と同じ直径のパナジウム棒からの散乱を観測する。パナジウムは中性子に対して干渉性散乱断面積が極めて小さく、ほとんど非干渉性散乱しか起こさないので、この目的に最適である。液体試料の測定には図2-17のような石英ガラス製測定容器を用いた。中性子照射部のガラスの厚みは0.3mmであり、容器の内径は8mmである。液体試料はHIT備え付けの赤外線イメージング炉により加熱融解された。測定した試料は液体Te、液体 $K_x\text{Te}_{1-x}$ ($x = 0.05, 0.10, 0.20$)、液体 $Rb_x\text{Te}_{1-x}$ ($x = 0.05, 0.20$) である。

b) 構造因子 $S(Q)$ の導出

試料の構造因子を得るためには、セルからの散乱を差し引くとともに、吸収補正、多重散乱補正など各種の補正が必要である。これらの補正については文献[ref. S5]にしたがった。計測された試料容器、試料入り容器、パナジウムの散乱強度をそれぞれ $I_c^E(Q)$ 、 $I_{s+c}^E(Q)$ 、 $I_v^E(Q)$ とする。中性子は常に試料容器や試料そのものに吸収されているので、吸収補正が必要である。試料容器、試料、パナジウムによる真の散乱強度を $I_c(Q)$ 、 $I_s(Q)$ 、 $I_v(Q)$ とする。試料容器の測定の場合、容器の形状と吸収に対する補正因子を $A_{cc}(Q)$ として

$$I_c^E(Q) = A_{cc}(Q)I_c(Q)\beta + BG \quad (2.8)$$

となる。ここで β は入射中性子のエネルギー分布やカウンターの効率の補正因子（装置定数）、BGはバックグラウンドである。試料容器に入った試料の測定では、容器からの散乱と試料からの散乱があり、それぞれに対し試料と容器による吸収と形状についての補正が必要になる。試料からの散乱に対する試料と容器の吸収についての補正因子を $A_{s,sc}(Q)$ 、容器からの散乱に対する試料と容器の吸収についての補正因子を $A_{c,sc}(Q)$ とすると、容器に入った試料の測定散乱強度 $I_{s+c}^E(Q)$ は

$$I_{s+c}^E(Q) = A_{s,sc}(Q)I_s(Q)\beta + A_{c,sc}(Q)I_c(Q)\beta + BG \quad (2-9)$$

と表せる。BG項については試料及び容器を置かない状態でバックグラウンド測定をし、差し引いた。(2-8)式と(2-9)式から、試料の真の散乱強度 $I_s(Q)$ は

$$I_s(Q) = \frac{1}{\beta A_{s,sc}(Q)} \left\{ (I_{s+c}^E(Q) - BG) - (I_c^E(Q) - BG) \cdot \frac{A_{c,sc}(Q)}{A_{c,c}(Q)} \right\} \quad (2-10)$$

となる。 $I_s(Q)$ から構造因子 $S(Q)$ を得るためには、非干渉性散乱体であるバナジウムからの散乱強度で規格化する必要がある。

$$I_v(Q) = (I_v^E(Q) - BG) \cdot \frac{1}{\beta A_{v,v}(Q)} \quad (2-11)$$

を用いて、

$$S(Q) = I_s(Q) \times D \times (1 + \delta_v) / I_v(Q) \quad (2-12)$$

と表せる。ここでDは

$$D = N_v \sigma_{v,coh} / N_s \sigma_{s,coh} \quad (2-13)$$

であり、 $\sigma_{s,coh}$ 及び $\sigma_{v,coh}$ はそれぞれ試料とバナジウムの干渉性散乱断面積、 N_s 及び N_v は中性子に浴する試料とバナジウムの原子数である。 $1 + \delta_v$ はバナジウムの多重散乱に対する補正である。

$$I_s(Q) = N_s (\sigma_{s,coh} S(Q) + \sigma_{s,inc} + \Delta_s) \quad (2-14)$$

散乱断面積の値は、Sears [S1]によるテーブルの値を用いた。多重散乱については、Blech & Averbach [B1] によって散乱断面積と試料の形状に対し与えられている表を基に計算によって求めた。また吸収補正因子は、

$$\begin{aligned} A_{c,sc}, A_{s,sc} &= \exp(-a - b\lambda - c\lambda^2) \\ A_{c,c} &= -a - b\lambda - c\lambda^2 \end{aligned} \quad (2-15)$$

の関数で近似し、 a 、 b 、 c のパラメーターについてはPaalman & Pings [P1]により与えられている表の値を用いた。尚、物質による中性子の吸収は、中性子の波長

λ に比例するものとして取り扱った。

2-6 中性子非弾性散乱

a)測定装置

中性子非弾性散乱測定はLAM-D分光器を用いて行った(図2-14、C部)。このビームブランチでは、中性子の冷却材に室温の水を用い、熱中性子を供給している。図2-18(a)にLAM-D分光器[11]の配置を示す。LAM-Dには 35° 及び 80° の中心散乱角を持つ ^3He 検出器が左右対称に設置されている。測定の原理は以下のようなものである。様々なエネルギーを持ったパルス中性子が試料に入射され、試料から散乱された中性子の内、パイログラファイト結晶によるアナライザーミラーによって、 4.22\AA の波長の中性子的のみが検出器により経時計測される。試料から検出器に到達するのに必要な時間は一定で分かっているため、中性子源から検出器まで中性子が飛行する時間を計測することで、試料に入射した中性子の速度が分かる。したがって、試料が中性子より得たエネルギーを知ることができる。中性子の飛行距離は、中性子源から試料までが 733cm 、試料からカウンターまでが 55cm である。各検出器の直前にはパイログラファイトミラーによる高調波の影響を取り除くためベリリウムフィルターが取り付けられている。各検出器のチャンネル幅は、 $8\mu\text{sec}$ であり、 200meV までの広いエネルギー変化領域で、エネルギー分解能がほぼ一様($\Delta E \sim 0.4\text{meV}$)な測定が可能である。 35° の検出器は $0.54\text{\AA}^{-1} < Q < 1.37\text{\AA}^{-1}$ の運動量変化領域の散乱中性子を捕らえ、また 80° の検出器は $1.62\text{\AA}^{-1} < Q < 2.28\text{\AA}^{-1}$ の運動量変化領域の散乱中性子を捕らえる。

図2-19は試料容器を示している。試料は 0.3mm 厚の薄肉石英ガラス管容器内に密封され、さらに温度の均一性を考慮してアルミニウム製の標準容器内に納められた。石英ガラス容器の薄肉部にのみ中性子線が当たるように、石英ガラス容器とアルミニウム標準容器の間にBNスペーサーを挿入した。ほう素は波長 1.8\AA の中性子で 767barn と吸収断面積が非常に大きく、中性子の吸収遮断材として使われる。試料部はアルミニウム製真空槽内に設置された高温装置(図2-20)[T5]によって加熱融解された。入射中性子は図の⑤の点線枠内に照射される。アルミニウム製標準容器の上下にセットされた、シースヒーター線の巻かれたステンレス製ヒーターブロックの

温度を、上下独立にコントロールすることにより試料を加熱した。この際、ヒータブロック外側に③のアルミニウム製熱反射板を取り付け、試料中央部の温度上昇を助けた。この工夫により、アルミニウム製標準容器の温度勾配は測定温度領域で $\pm 5^\circ\text{C}$ 以内に抑えられた。測定試料と温度は、液体 $\text{K}_{10}\text{Te}_{90}$ 450°C と液体 $\text{K}_{20}\text{Te}_{80}$ 320°C である。試料の測定には約6時間を要した。

b)一般化された振動状態密度 $G(E)$ の導出

非干渉性散乱体に対しては、中性子非弾性散乱測定から振動状態密度 $Z(\omega)$ の導出が可能であるが、Te も K-Te混合系も中性子に対してほとんど干渉性散乱しか生じない。しかし、干渉性散乱体についてももし物質が等方的であると仮定できるならば、一般化された振動状態密度 $G(E)$ が導き出せる。以下にその原理を示す。

格子振動による非弾性散乱を考える。簡単のために、単原子物質を想定する。干渉性散乱微分断面積は

$$\left(\frac{d^2\sigma}{d\Omega d\omega} \right)_{\text{coh}} = \frac{k_f}{k_i} \int_{-\infty}^{\infty} dt e^{-i\omega t} \sum_{j,j'} b_j b_{j'} \langle e^{i\mathbf{Q}\cdot\mathbf{r}_j(t)} \cdot e^{-i\mathbf{Q}\cdot\mathbf{r}_{j'}(0)} \rangle_T \quad (2-16)$$

と表せる。ここで、 σ は散乱断面積、 k_i と k_f は入射中性子、散乱中性子の波数、 b は散乱長、 \mathbf{Q} は散乱ベクトル、 \mathbf{r}_j は原子 j の位置ベクトル、 $\langle \rangle_T$ は熱平均である。 \mathbf{r}_j を原子の格子座標 \mathbf{R}_j とその位置からの変位 \mathbf{u}_j の和として表記しなおすと、散乱微分断面積は

$$\left(\frac{d^2\sigma}{d\Omega d\omega} \right)_{\text{coh}} = |\langle b \rangle|^2 \frac{k_f}{k_i} \int_{-\infty}^{\infty} dt e^{-i\omega t} \left| \sum_j e^{i\mathbf{Q}\cdot\mathbf{R}_j} \cdot e^{i\mathbf{Q}\cdot\mathbf{u}_j(t)} \right|^2 \quad (2-17)$$

となる。 \mathbf{u}_j は原子振動の固有ベクトル \mathbf{e} 、固有振動数 ω 、フォノンの生成消滅演算子 a 、 a^\dagger を用いて、

$$\mathbf{u}_j(t) = \sum_{s=1}^{3N} \left(\frac{\hbar}{2M\omega_s} \right)^{1/2} \mathbf{e}_s^j \left[a_s e^{-i\omega_s t} + a_s^\dagger e^{i\omega_s t} \right] \quad (2-18)$$

と書き表せる。ここで M は原子の質量、 s はフォノンのモードを示している。(2-18)式を用いて、(2-17)式の中の $\exp(i\mathbf{Q}\cdot\mathbf{u}_j)$ を展開し、1フォノン過程のみを取り出すと、

$$\left(\frac{d^2\sigma}{d\Omega d\omega} \right)_{\text{coh}} = |\langle b \rangle|^2 \frac{k_f}{k_i} \int_{-\infty}^{\infty} dt e^{-i\omega t} \sum_{s=1}^{3N} \left| \sum_j e^{i\mathbf{Q}\cdot\mathbf{R}_j} \cdot \frac{\hbar\mathbf{Q}\cdot\mathbf{e}_s^j}{2M\omega_s} \right|^2 \cdot \left[n_s e^{-i\omega_s t} + (n_s + 1) e^{i\omega_s t} \right] \cdot e^{-2i\omega t} \quad (2-19)$$

となる。ここで n はボーズ因子、 W はデバイ・ワラー因子で、それぞれ

$$n_s = \left\{ \exp\left(\frac{\hbar\omega_s}{k_B T}\right) - 1 \right\}^{-1} = a_s^\dagger a_s, \\ W = \sum_{s=1}^{3N} \frac{\hbar}{2M\omega_s} |\mathbf{Q} \cdot \mathbf{e}_s|^2 (2n_s + 1) \quad (2-20)$$

と表せる。(2-19)式において、フォノンの生成項のみに着目すると、

$$\left(\frac{d^2 \sigma}{d\Omega d\omega} \right)_{\text{coh}} = |\langle b \rangle|^2 \frac{k_f}{k_i} \sum_{s=1}^{3N} \delta(\omega - \omega_s) \left| \sum_j^N e^{i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{R}_j} (\mathbf{Q} \cdot \mathbf{e}_j) \right|^2 \frac{\hbar(n_s + 1)}{2M\omega_s} e^{-2W} \quad (2-21)$$

となる。

一方、非干渉性散乱の1フォノン生成に関する散乱微分断面積の表式は

$$\left(\frac{d^2 \sigma}{d\Omega d\omega} \right)_{\text{inc}} = (|\langle b \rangle|^2 - |\langle b \rangle|^4) \frac{k_f}{k_i} \sum_{s=1}^{3N} \delta(\omega - \omega_s) \left| \sum_j^N (\mathbf{Q} \cdot \mathbf{e}_j) \right|^2 \frac{\hbar(n_s + 1)}{2M\omega_s} e^{-2W} \quad (2-22)$$

となるので、フォノンの状態密度 $Z(\omega)$ を用いると、

$$\left(\frac{d^2 \sigma}{d\Omega d\omega} \right)_{\text{inc}} = (|\langle b \rangle|^2 - |\langle b \rangle|^4) \frac{k_f}{k_i} 3N \cdot Z(\omega) \cdot \left| \sum_j^N (\mathbf{Q} \cdot \mathbf{e}_j) \right|^2 \frac{\hbar(n+1)}{2M\omega} e^{-2W} \quad (2-23)$$

を得る。 $\left| \sum_j^N (\mathbf{Q} \cdot \mathbf{e}_j) \right|^2$ について、 \mathbf{e}_j は \mathbf{Q} に対してランダムな方向を取るので、方向について平均化すると、

$$\left(\frac{d^2 \sigma}{d\Omega d\omega} \right)_{\text{inc}} = (|\langle b \rangle|^2 - |\langle b \rangle|^4) \frac{k_f}{k_i} \cdot \frac{N\hbar Q^2(n+1)}{2M\omega} e^{-2W} \cdot Z(\omega) \quad (2-24)$$

となる。このように非干渉性散乱の場合、非弾性散乱スペクトルより、振動状態密度 $Z(\omega)$ が得られる。

ところで干渉性散乱に関する表式(2-21)について、 $\left| \sum_j^N e^{i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{R}_j} (\mathbf{Q} \cdot \mathbf{e}_j) \right|^2$ の項は、

$$\left| \sum_j^N e^{i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{R}_j} (\mathbf{Q} \cdot \mathbf{e}_j) \right|^2 = \sum_{j,j'}^N e^{i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{R}_j} e^{-i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{R}_{j'}} (\mathbf{Q} \cdot \mathbf{e}_j) (\mathbf{Q} \cdot \mathbf{e}_{j'}) \quad (2-25)$$

と展開されるが、試料が等方的である場合には、 $j \neq j'$ の干渉項は相殺されと考えられるので、(2-21)式は(2-22)式と同様、フォノンの状態密度を与える。この近似をインコヒーレント近似と呼び[P7]、またこうして得られるフォノンの状態密度を一般化された振動状態密度 (generalized vibrational density of states) $G(Q, E)$ と表す。1成分系では $G(Q, E)$ は

$$G(Q, E) = \frac{1}{N|\langle b \rangle|^2} \frac{k_f}{k_i} \frac{2ME}{\hbar^2 Q^2(n+1)} e^{2W} \cdot \left(\frac{d^2 \sigma}{d\Omega d\omega} \right)_{\text{coh}} \quad (2-26)$$

と表せる。

LAM-D分光器では、中心散乱角 35° の検出器において $0.54 < Q < 1.37 \text{ \AA}^{-1}$ 、中心散乱角 80° の検出器において $1.62 < Q < 2.28 \text{ \AA}^{-1}$ 、の Q 領域の散乱中性子をすべて検出するように設計されているので、実際に得られるのは $G(Q, E)$ ではなく、

$$G(E) = \int_{Q_{\min}}^{Q_{\max}} 4\pi Q^2 G(Q, E) dQ$$

$$= \frac{1}{N \langle |b|^2 \rangle} \frac{k_i}{k_f} \frac{8\pi ME}{\hbar^2(n+1)} e^{2W} \cdot \int_{Q_{\min}}^{Q_{\max}} dQ \left(\frac{d^2 \sigma}{d\Omega d\omega} \right)_{\text{coh}} \quad (2-27)$$

である。ただし後の等式については、積分する Q 領域が狭いので、 W の Q 依存性を無視した。また、 $G(E)$ と動的構造因子 $S(Q, E)$ との関係は、

$$\left(\frac{d^2 \sigma}{d\Omega d\omega} \right)_{\text{coh}} = N \langle |b|^2 \rangle \frac{k_f}{k_i} S(Q, E) \quad (2-28)$$

より、

$$G(E) = \frac{8\pi ME}{\hbar^2(n+1)} e^{2W} \int_{Q_{\min}}^{Q_{\max}} S(Q, E) dQ \quad (2-29)$$

と表せる[G2]。

2-7 中性子準弾性散乱

a)測定装置

中性子準弾性散乱は2-5節で紹介したKEK, BSF, KENSの Inverted geometry 飛行時間分析型分光器LAM-40 (Latticed-crystal Analyzer Mirror Spectrometer) を用いた[13]。図2-14のB部がLAM-40分光器である。ここでは20Kに冷やされた固体メタンを中性子ビームの冷却材としており、冷中性子による散乱を測定している。図2-18(b)にLAM-40分光器の概略を示す。この分光器は互いに 16° ずつ離れた散乱角に位置する7本の ^3He 検出器を持ち、この検出器群を 16° の区間連続可変に散乱角を設定することで、 $8 \sim 120^\circ$ の散乱角を測定可能としている。また、中性子源から試料までの間に、入射中性子のタイムスペクトルを観測するためのモニターカウンターが設けられている。

LAM-Dと同じくパイログラファイト結晶によるアナライザーミラーによって、 4.22 \AA の波長の中性子のみ経時計測される。中性子の飛行距離は中性子源から試料までが約570cm、試料から検出器までが120cmである。各検出器のチャンネル幅は $4 \mu\text{sec}$ であり、この装置のエネルギー分解能は $200 \mu\text{eV}$ となっている。測定可能な運動

量領域は $0.2 \text{ \AA} < Q < 2.6 \text{ \AA}$ である。

b) 実験方法

試料容器や高温加熱の方法はLAM-Dとほぼ同じである(図2-19, 2-20)。測定試料は液体 $\text{K}_{10}\text{Te}_{90}$ 450℃と液体 $\text{K}_{20}\text{Te}_{80}$ 440℃, 320℃である。検出器の初期アングルとして液体 $\text{K}_{20}\text{Te}_{80}$ については 15.5° 23.0° の2セットの測定を行い、ブラッグ散乱に対する Q はそれぞれ($Q = 0.40, 0.81, 1.20, 1.57, 1.90, 2.20, 2.46 \text{ \AA}^{-1}$)と($Q = 0.59, 0.99, 1.38, 1.73, 2.05, 2.33, 2.57 \text{ \AA}^{-1}$)に対応する。液体 $\text{K}_{10}\text{Te}_{90}$ については初期アングル 23.0° の測定のみが行われた。

c) $S(Q, E)$ スペクトルの導出

散乱強度 $I_s(Q, E)$ と動的構造因子 $S(Q, E)$ の間には

$$I_s(Q, E) = N \langle b^2 \rangle \frac{k}{k_0} S(Q, E) \quad (2-30)$$

の関係がある。試料入り容器及び空容器の観測された散乱強度 $I_{s,c}^E(Q, E)$ 、 $I_c^E(Q, E)$ から、試料のみによる散乱強度 $I_s(Q, E)$ を、中性子回折の(2-10)式と同様、以下の式から求める。

$$I_s(Q, E) = \frac{1}{\beta A_{s,sc}} \left\{ (I_{s,c}^E(Q, E) - BG) - (I_c^E(Q, E) - BG) \cdot \frac{A_{c,sc}}{A_{c,c}} \right\} \quad (2-31)$$

散乱断面積はSearsの表[S1]を用い、吸収係数はPoncetらによる方法[P5]で計算した。補正因子 β は、

$$\beta = \Phi \cdot \eta \cdot \Delta E \quad (2-32)$$

で表される。ここで、 Φ は入射中性子のエネルギー分布の補正項であり、モニターカウンターで測定した入射中性子のエネルギー分布を用いた。 η はカウンターの効率の補正項であり、バナジウムの測定データを用いた。今回用いたバナジウム試料は測定試料と形状が完全には一致していないので、絶対的な補正值を求めることは諦めて、カウンター間の相対的な補正因子とした。 ΔE は、飛行時間分析による時間ステップ一定の測定データから、エネルギーステップ一定のスペクトルに変換するためのエネルギー窓補正因子であり、

$$\Delta E = dt / dE = -\frac{t^3}{L^2 m} \quad (2-33)$$

により計算される。ここで L は中性子源－試料間の距離、 m は中性子の質量である。

以上(2-30)～(2-33)の式を用いて、 $S(Q, E)$ を求めることができる。

さらに、得られた $S(Q, E)$ に、詳細釣り合の補正を行う[B8]。

$$\tilde{S}(Q, E) = \exp\left(-\frac{E}{2k_B T}\right) S(Q, E). \quad (2-34)$$

試料が熱平衡にある場合、エネルギー状態の占有率はボルツマン分布に従っている
ので、中性子が試料系からエネルギーを得て加速される up scattering の動的構造
因子 $S(Q, -|E|)$ と、逆にエネルギーlossが生じる down scattering の動的構造因
子 $S(Q, |E|)$ の間には

$$S(Q, |E|) = \exp\left(\frac{E}{k_B T}\right) S(Q, -|E|) \quad (2-35)$$

の関係がある。従って $S(Q, E)$ スペクトルはエネルギー E に対して対称ではないの
で、(2-34)により対称化された動的構造因子 $\tilde{S}(Q, E)$ を作ることの詳細釣り合補正と呼
ぶ。以後この $\tilde{S}(Q, E)$ を改めて $S(Q, E)$ と書き直し、対称化された動的構造因子のみを
取り扱うことにする。

求めた $S(Q, E)$ には多重散乱による寄与が含まれている。一般に多重散乱の成分は、
Lorentzian で良く表され、その半値幅は一回散乱による成分よりも広いことが分
かっている。またその半値幅と積分強度は Q にあまり依存しないと考えられる[B8]の
で、特に一回散乱による強度の小さい低 Q 領域で重大な影響を及ぼす。しかし、液体
テルルの準弾性散乱測定において 1.67 \AA^{-1} 以上の Q 領域では積分強度にして5%程度
の寄与しか認められなかった。今回測定した試料液体K-Te混合系は、液体テルルに
比べて $S(Q, E)$ の半値幅が狭く、低 Q 領域の準弾性散乱成分は装置の分解能に隠れて
しまい解析不可能であった。従って、多重散乱に関する補正は行わなかった。

測定装置の分解能関数はバナジウム測定より得ることができるが、LAM-40分光器
がInverted geometry を用いているために、図2-21に示されるようにエネルギーに
対して非対称な形状を有する。そのため詳細釣り合補正を行った後でも $S(Q, E)$ は非対
称である。そこで、確立論的シミュレーションにより分解能関数の分離を行った。
この方法は、ある元関数に分解能関数を重畳して得た関数が $S(Q, E)$ にほぼ重なるま
で、元関数を確立論的に変化させていくという手法を用いる。こうして得られた分
解能関数を分離した $S(Q, E)$ は、エネルギーに対して対称に近い形状を有することが
分かった。

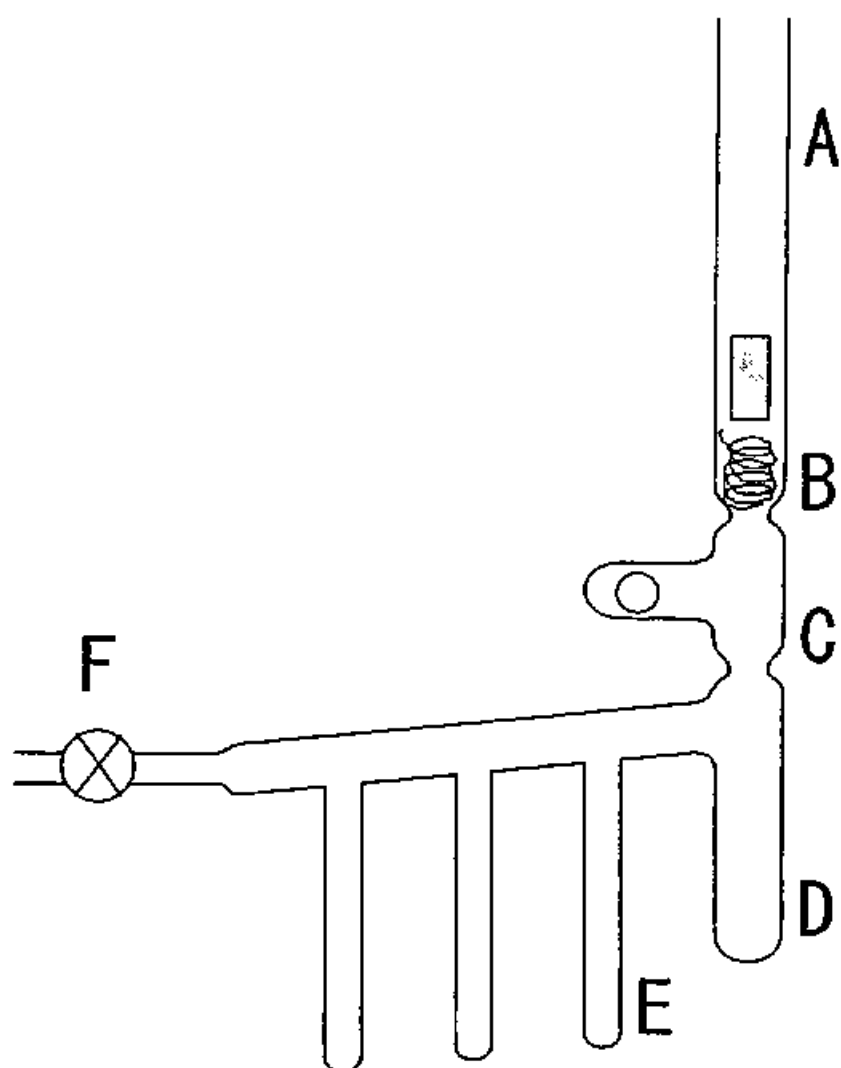


図2-1. アルカリ金属の蒸留装置 B部にアルカリ試料を入れて真空引きした後、A部をバーナーで封じる。次にF部のガラスコックを開いて油拡散ポンプで真空引きした後、B部をバーナーで熱し、融解した試料をD部に導く。この際、試料に付着した薄い酸化皮膜は融解せずに、B部のステンレスワイヤーによって絡め取られる。C部をガラス球で閉じた後、D部をバーナーで熱し、E部に蒸留試料を追いつ込む。

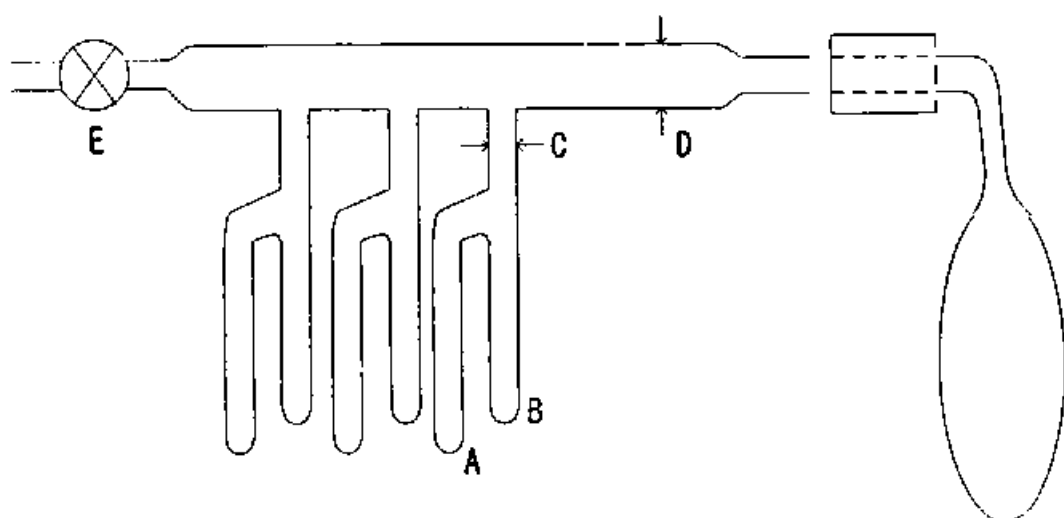


図2-2. アルカリ-テルル混合系の作製 アルゴン雰囲気グローブボックス内でA部にテルルを、B部にアルカリ金属を入れる。D部にゴム風船で塞ぎ、E部のガラスコックを閉じて持ち出し、D部をバーナーで封じる。E部より真空引きした後、C部をバーナーで真空封じし電気炉で試料を加熱し反応させる。

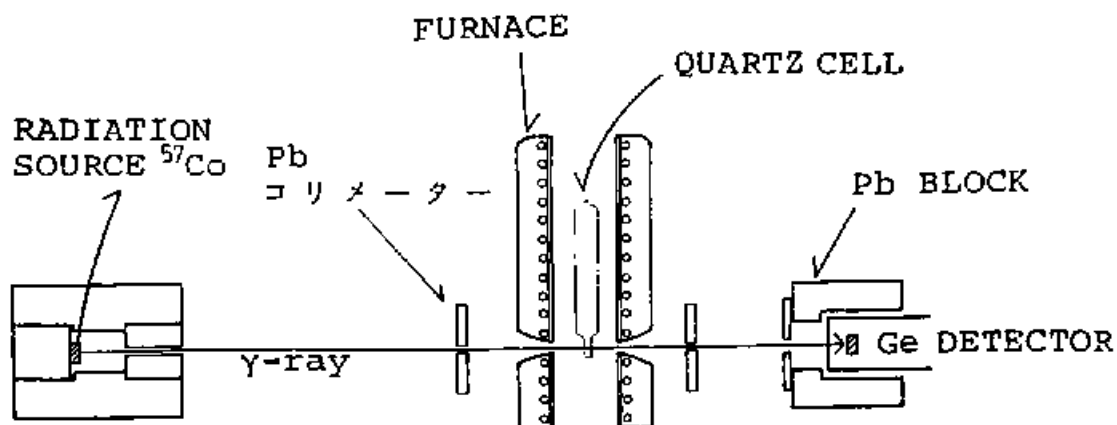


図2-3. ^{57}Co の γ 線透過法による密度測定

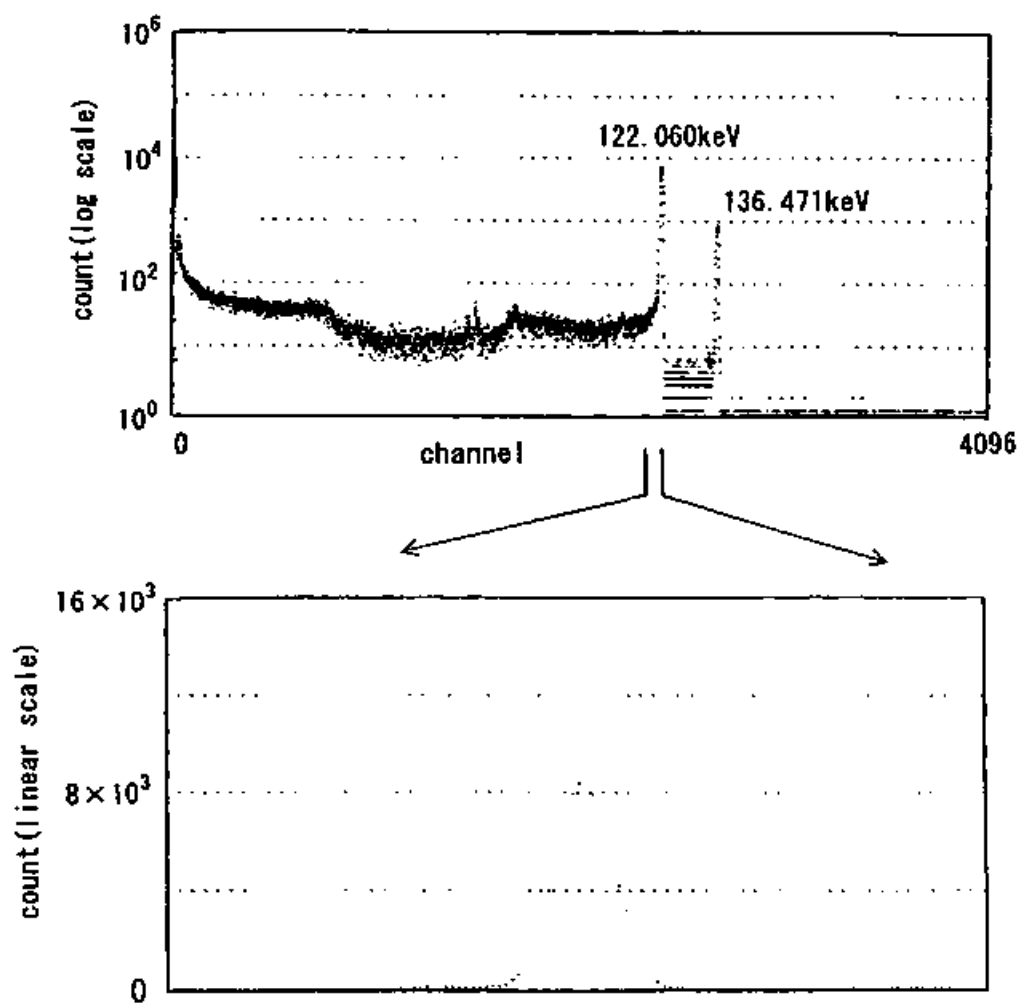


図2-4. 高純度Ge検出器による ^{57}Co の γ 線スペクトル

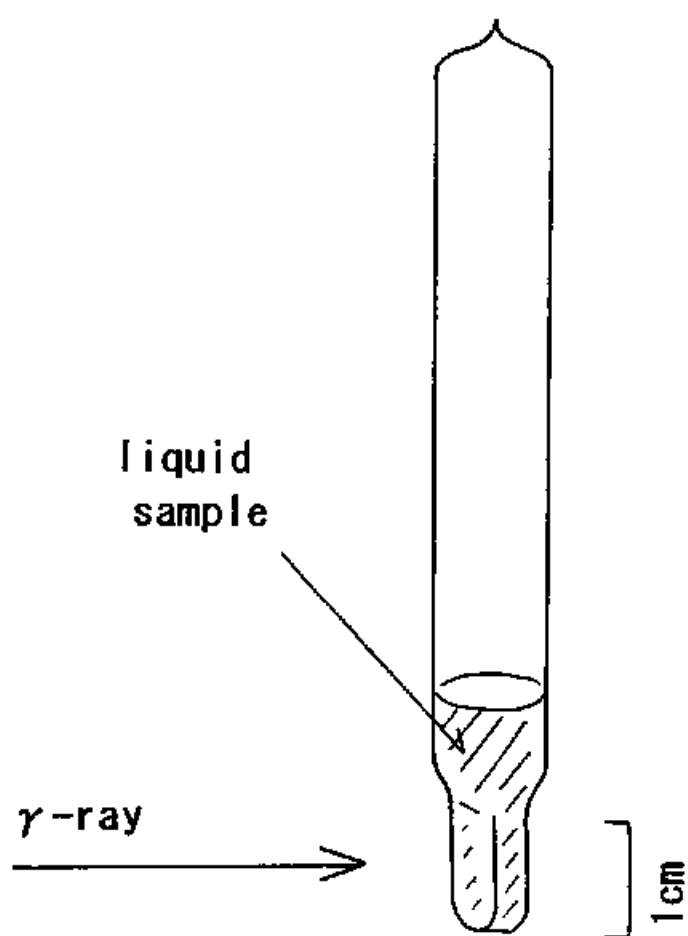


図2-5. 密度測定のための液体用密封石英セル

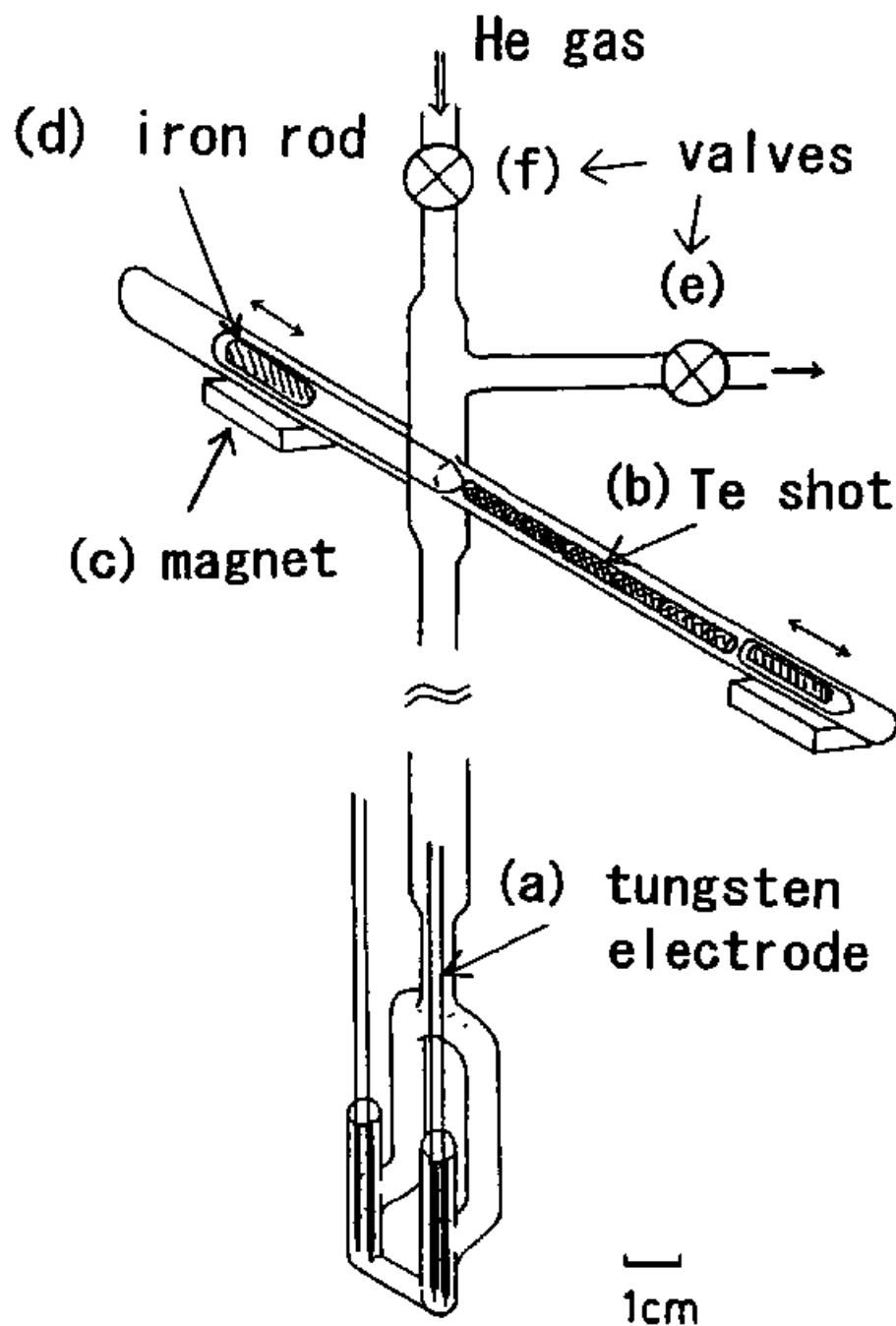


図2-6. 電導度測定用セル (a)タングステン電極 (b)Te ショット (c)磁石 (d)鉄の塊を封入したガラス棒 (e)真空引き用バルブ (f)Heガス導入ようバルブ アルカリ・テルル試料を真空中で電気炉により加熱融解した後にHeガスを導入して、液体試料を測定部に導いた。また、鉄を埋め込んだガラス棒を永久磁石で操作して上部のTe固体を測定部の液体試料に加えることにより、試料の組成を変えた。

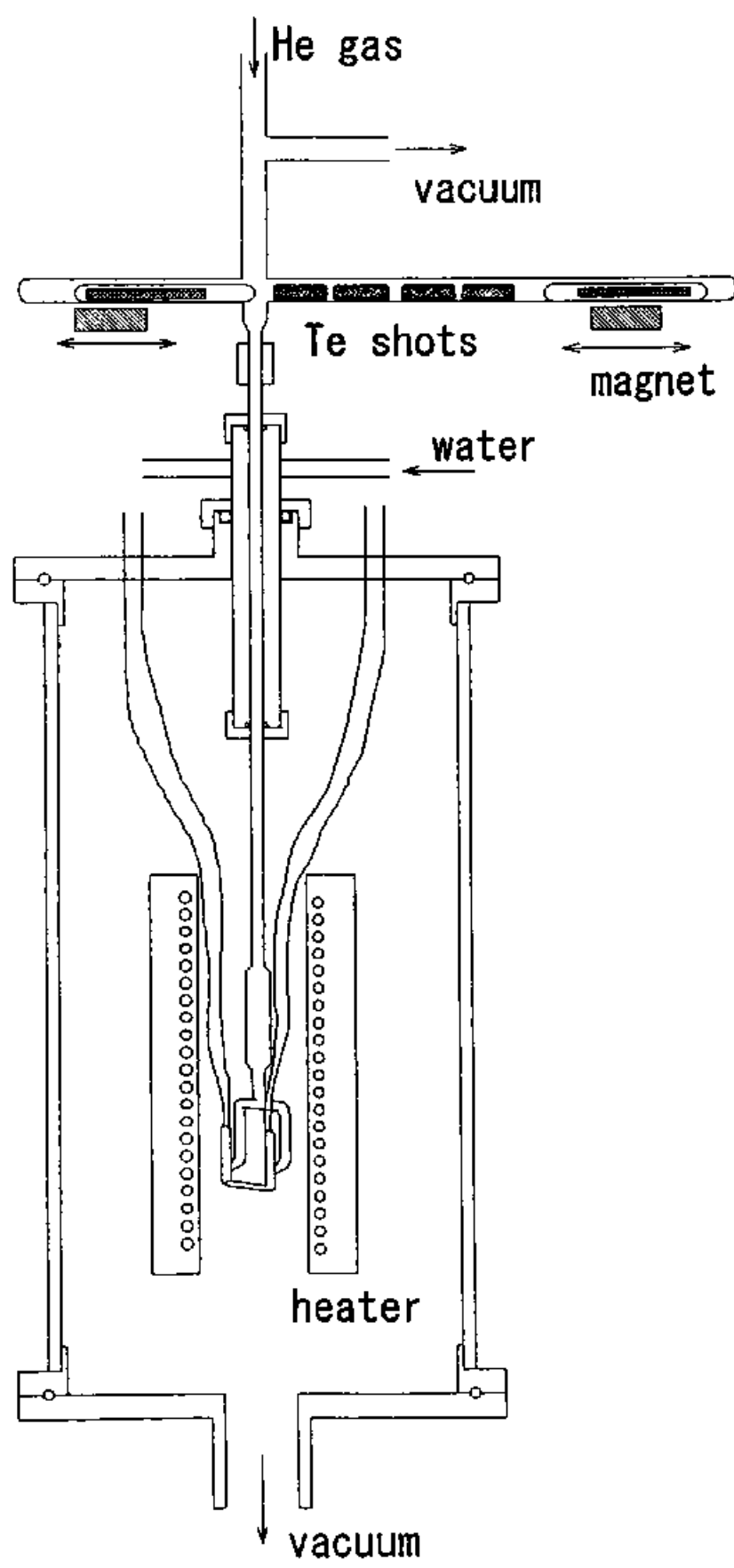


図2-7. 電導度測定

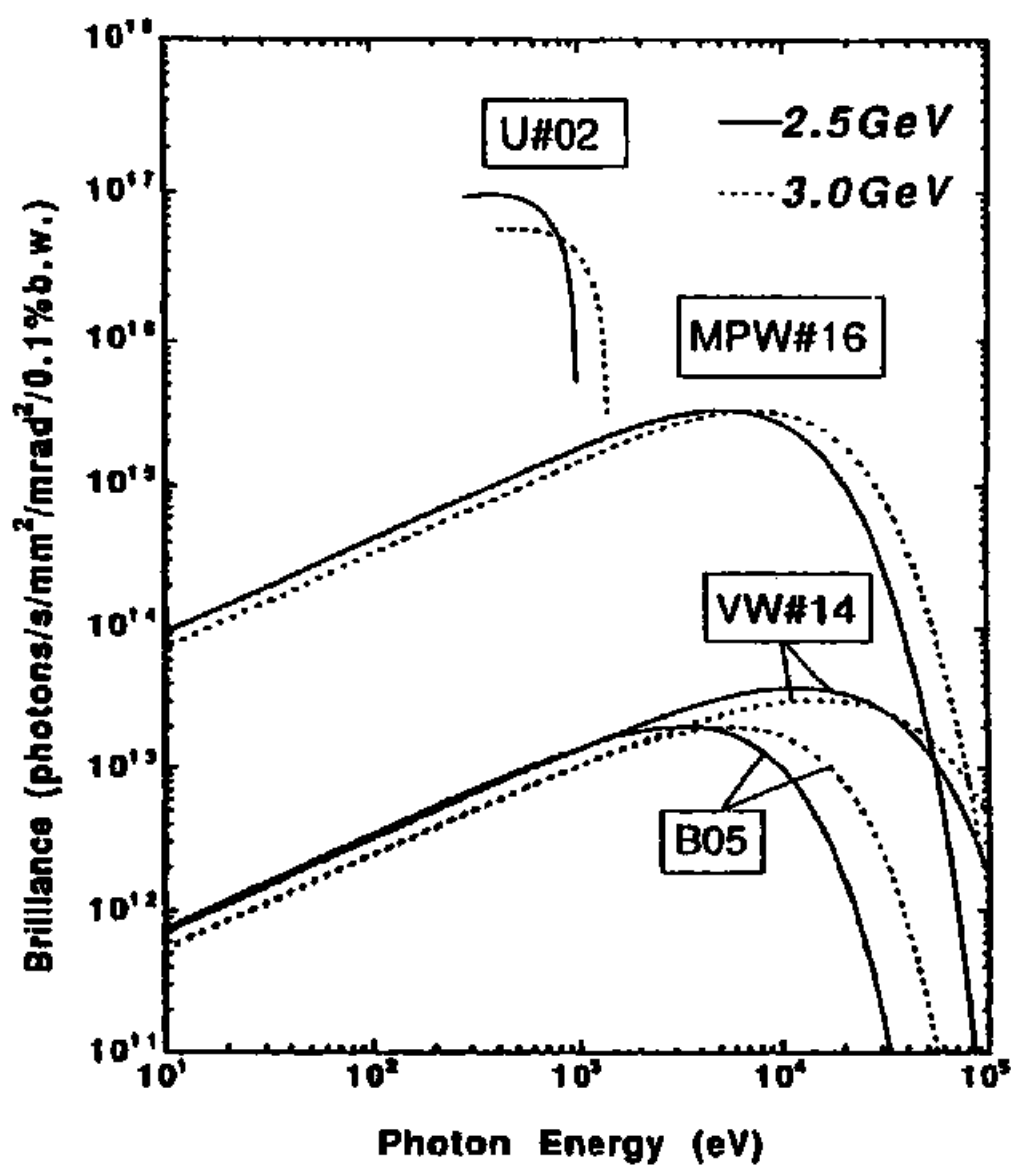


図2-8. 高エネルギー物理学研究所放射光実験施設 (Photon Factory) のX線ビーム輝度 BL-10Bのビームプロファイルは図のB05と同等である。実線が2.5GeV運転時、破線が3.0GeV運転時。

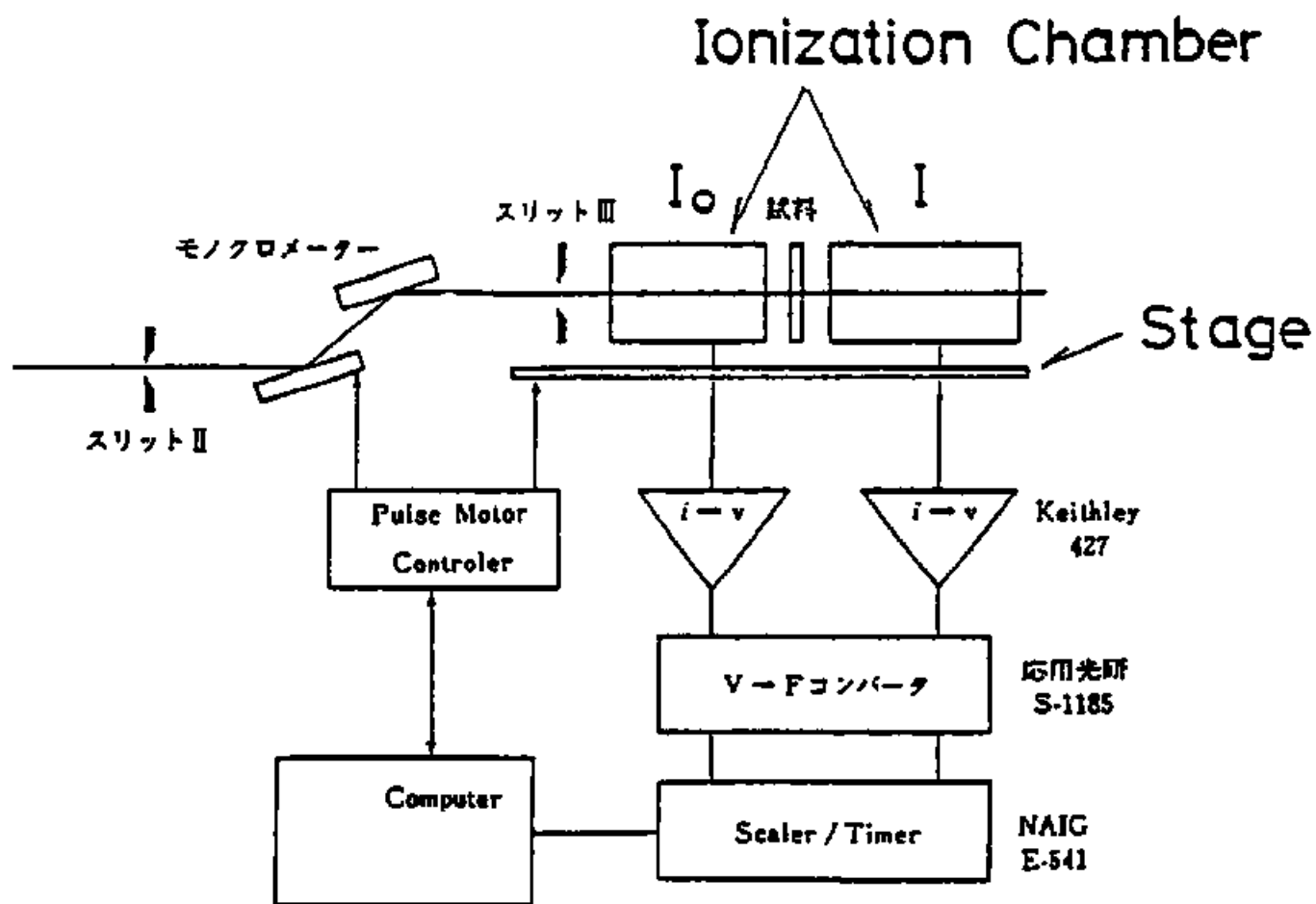


図2-9. BL-10Bに設置されたEXAFS測定装置の概略図

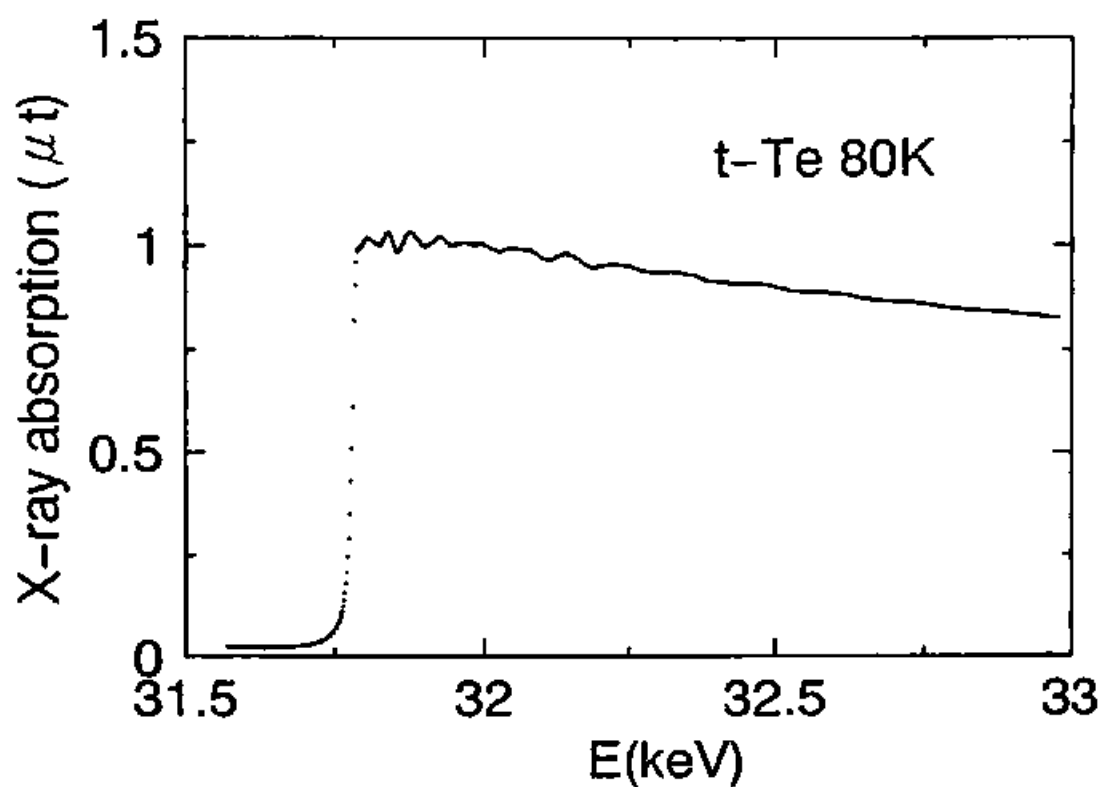


図2-10. 結晶Te(トリゴナル相)のX線吸収スペクトル

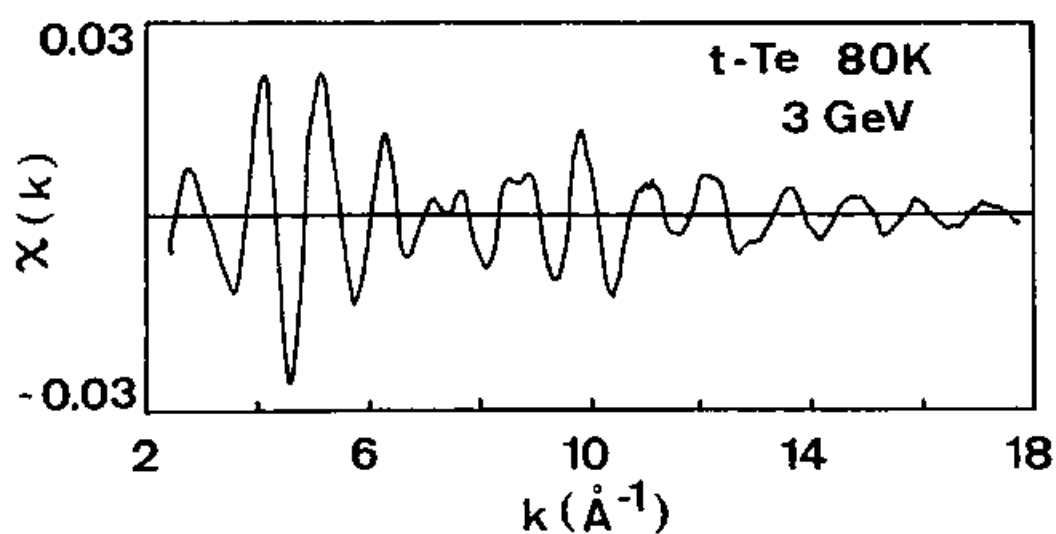


図2-11. 結晶Te(トリゴナル相)のEXAFS振動 $\chi(k)$

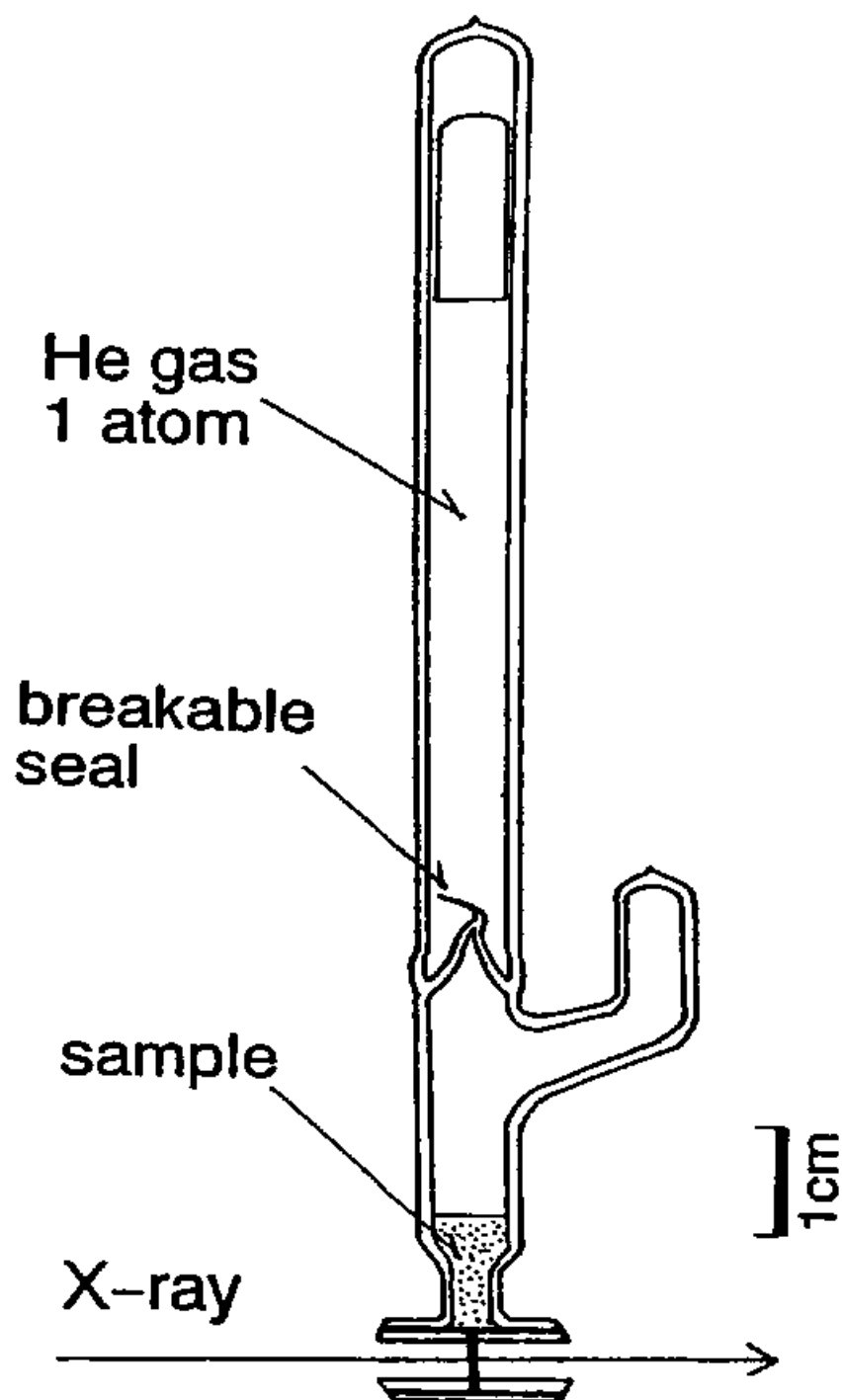


図2-12. EXAFS測定のための液体用密封容器 真空封入された試料を電気炉で加熱融解した後、ブレーカブルシールをガラスロッドにより割りHeガスを導入して、液体試料を測定部の間隙に押し込んだ。X線透過部のガラス窓は片側0.3mmの厚みで、組成と測定吸収端に応じて50~200 μm の試料厚になるよう作製された。

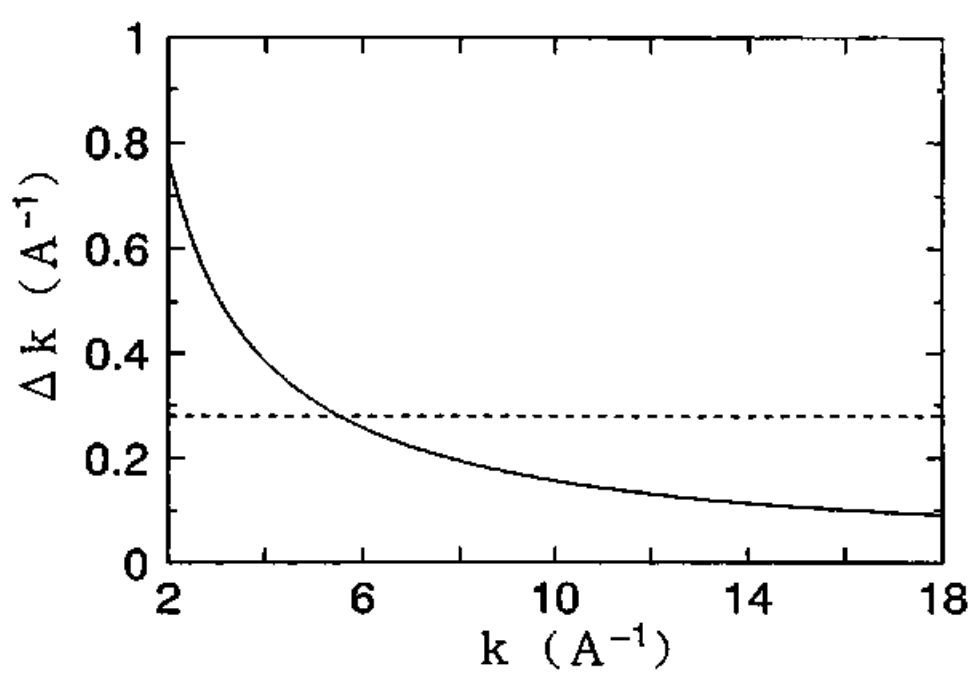


図2-13. Si(311)モノクロメーターによるTe K-吸収端EXAFSの波数分解能

KENS NEUTRON SCATTERING FACILITY

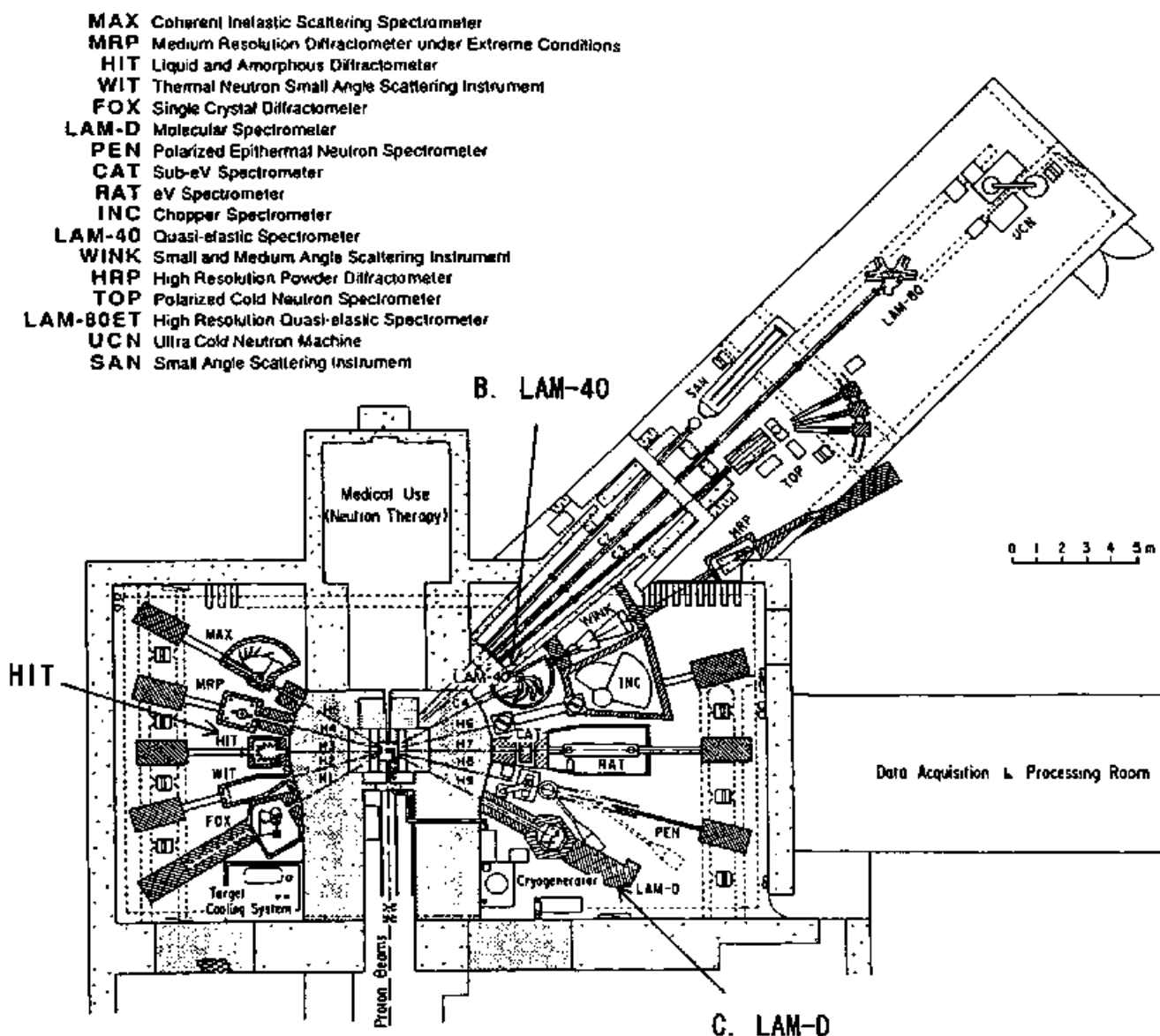


図2-14. 高エネルギー物理学研究所ブースター利用施設のパルス中性子源 (KENS)

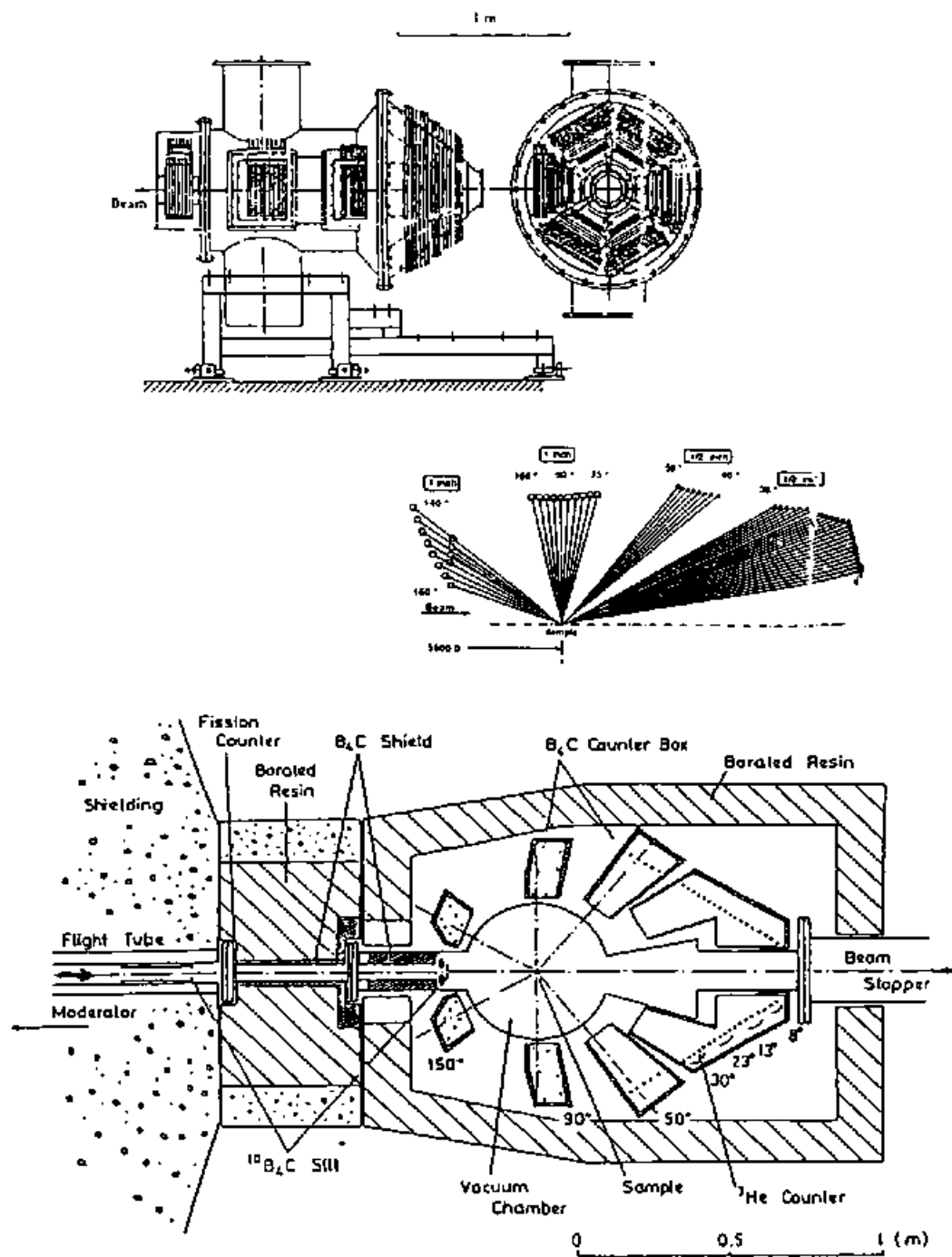


図2-15. HIT分光器

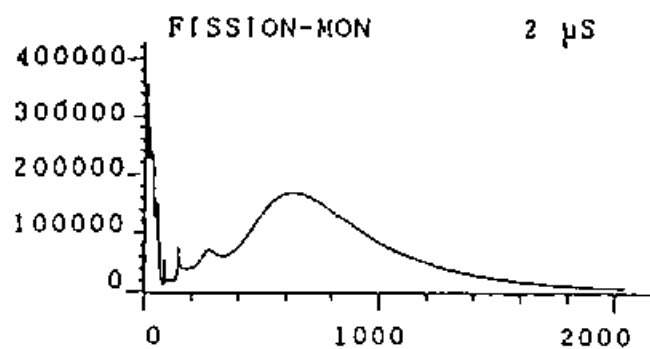


図2-16. 入射中性子線の飛行時間スペクトル

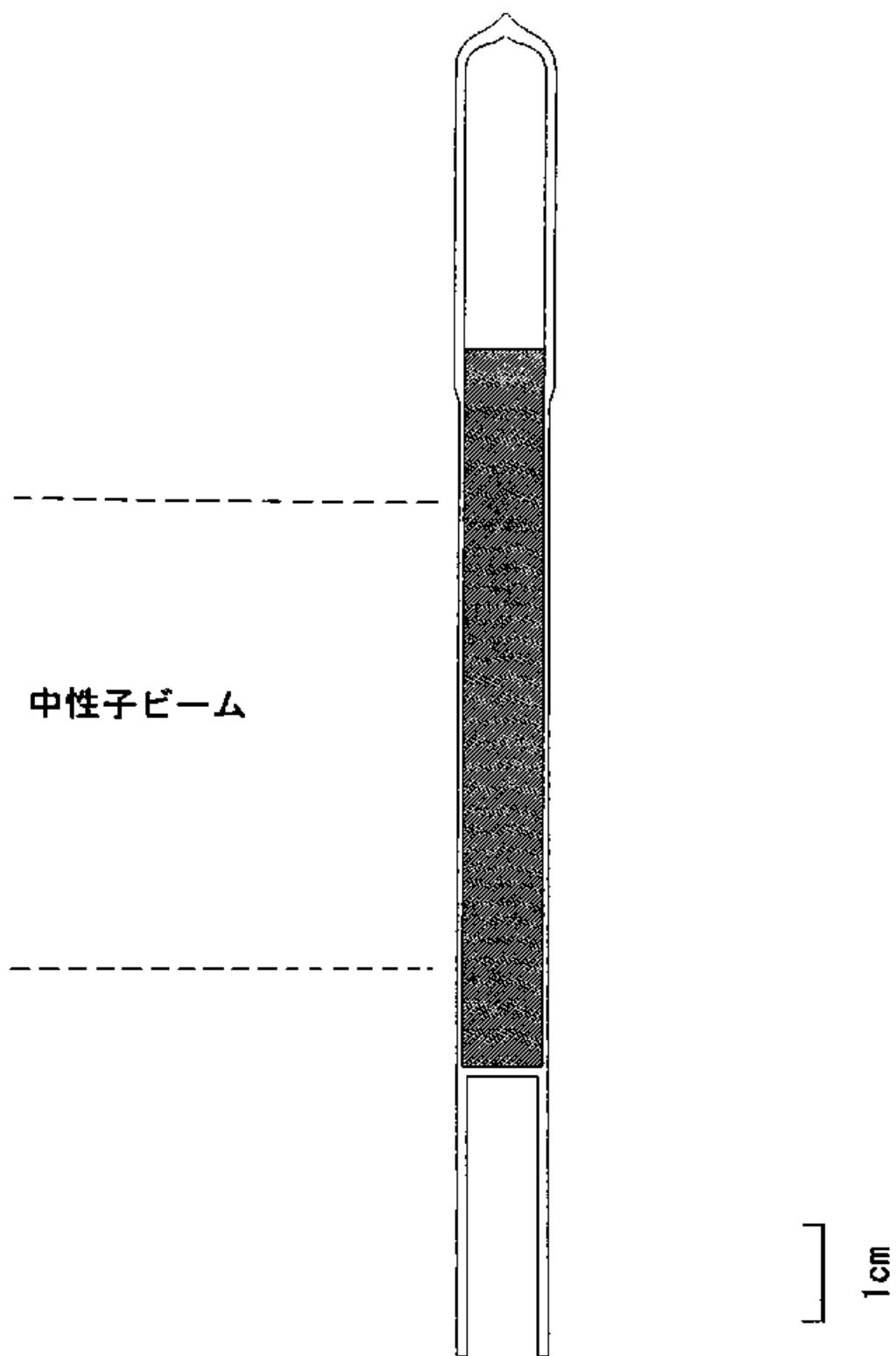
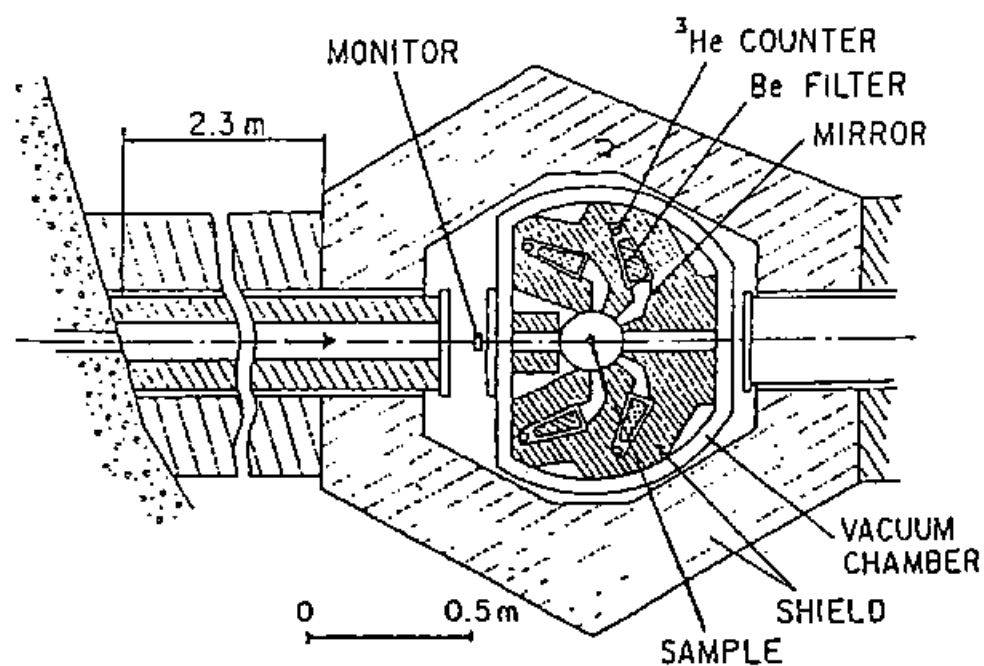


図2-17. 中性子回折測定用薄肉石英容器
内径は8mm、中性子透過部は0.3mmの肉厚である。

(a)



(b)

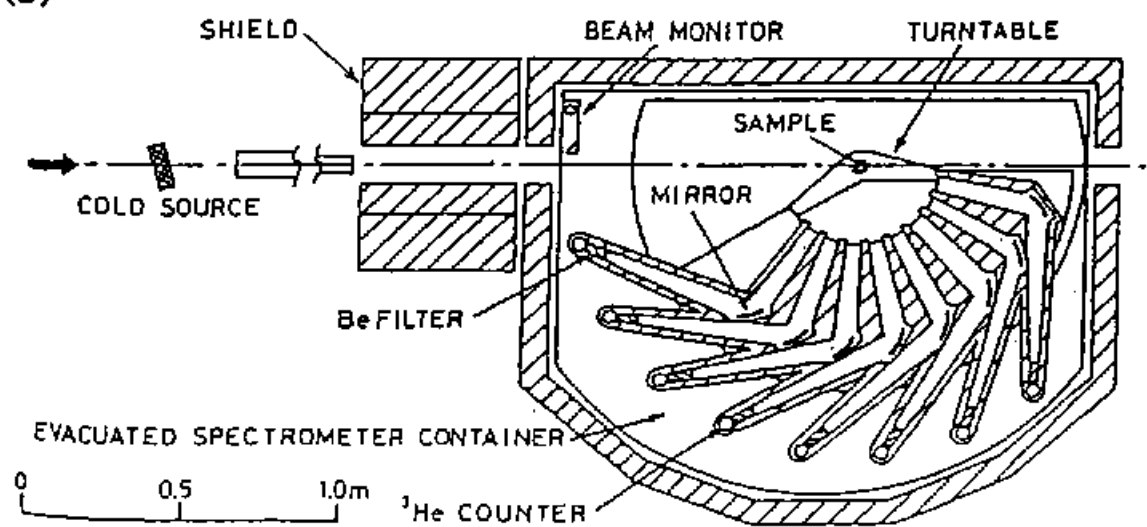


图2-18. (a)LAM-D分光器 (b)LAM40分光器

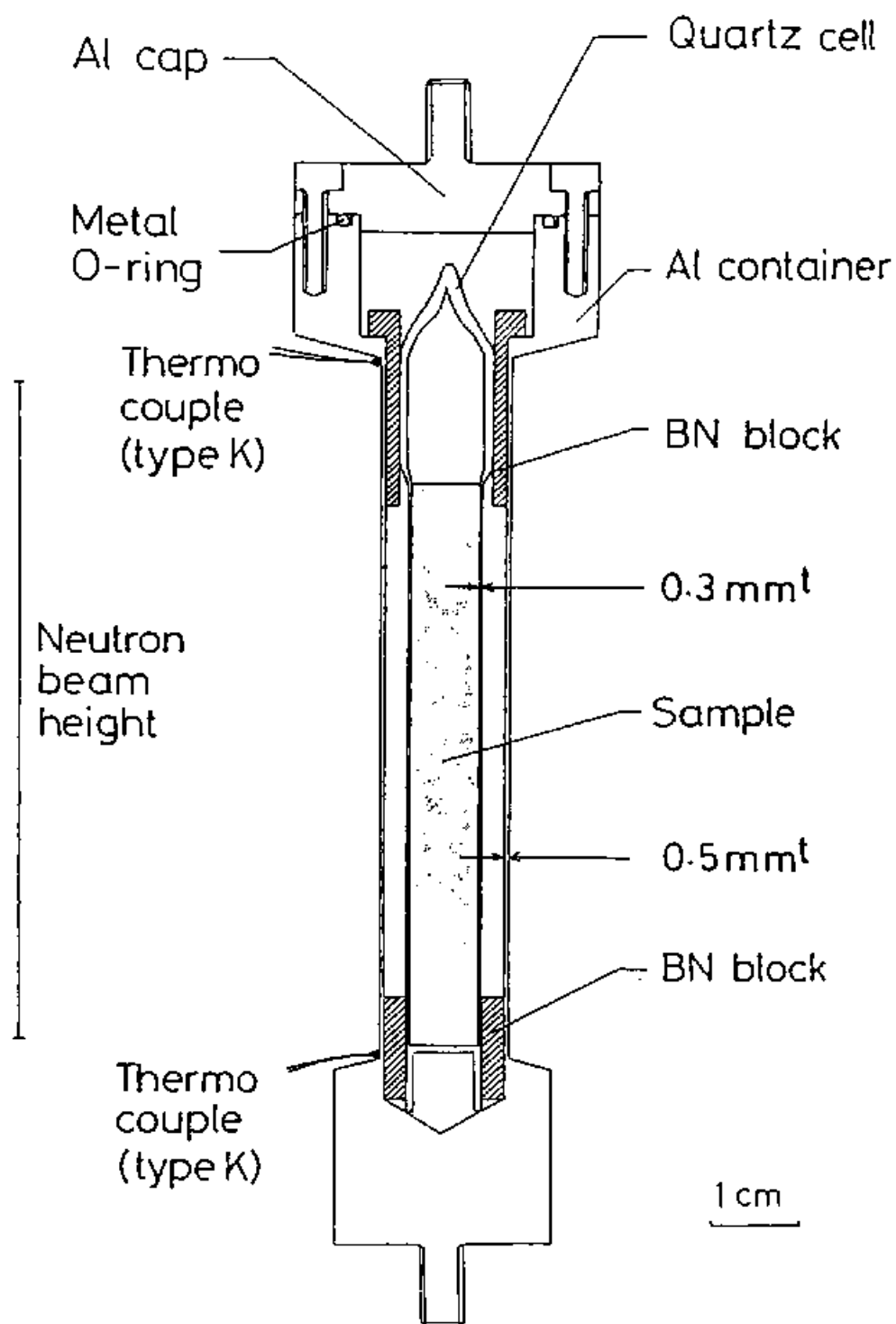


図2-19. 中性子非弾性散乱測定及び準弾性散乱のための液体用薄肉石英容器とアルミニウム製標準試料容器。薄肉石英容器の内径は8mmであり、中性子ビームが透過する部分は0.3mmの肉厚である。アルミニウム製標準容器は内径14mmで、中性子透過部の肉厚が0.5mmとなっている。

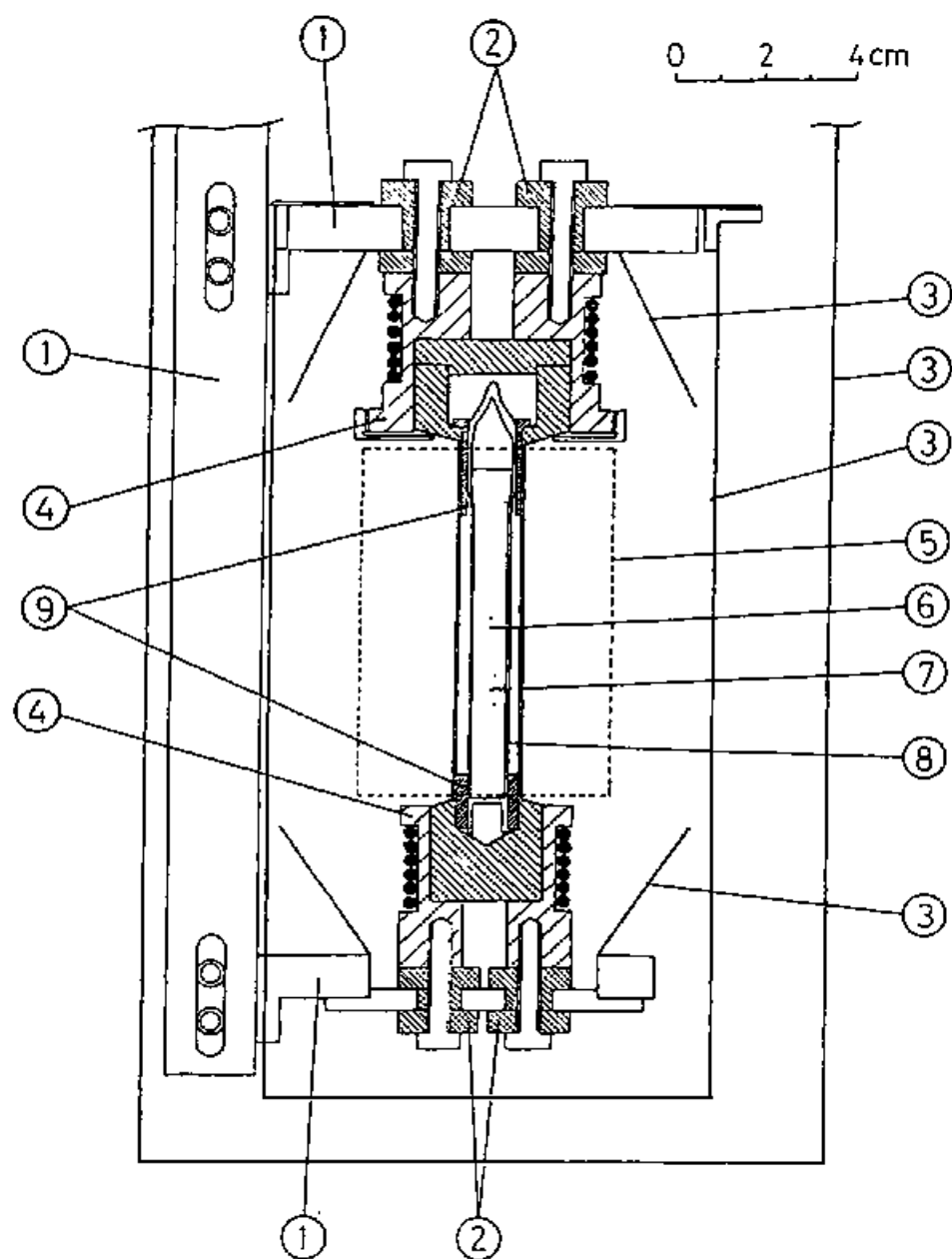


図2-20. LAM-D用高温炉 ①ステンレス製支柱 ②マコール製熱絶縁 ③アルミニウム製熱反射版 ④ステンレス製ヒーター・ブロック ⑤中性子ビームの透過範囲 ⑥試料 ⑦アルミニウム製標準試料容器 ⑧薄肉石英ガラス管容器 ⑨BN製スペーサー

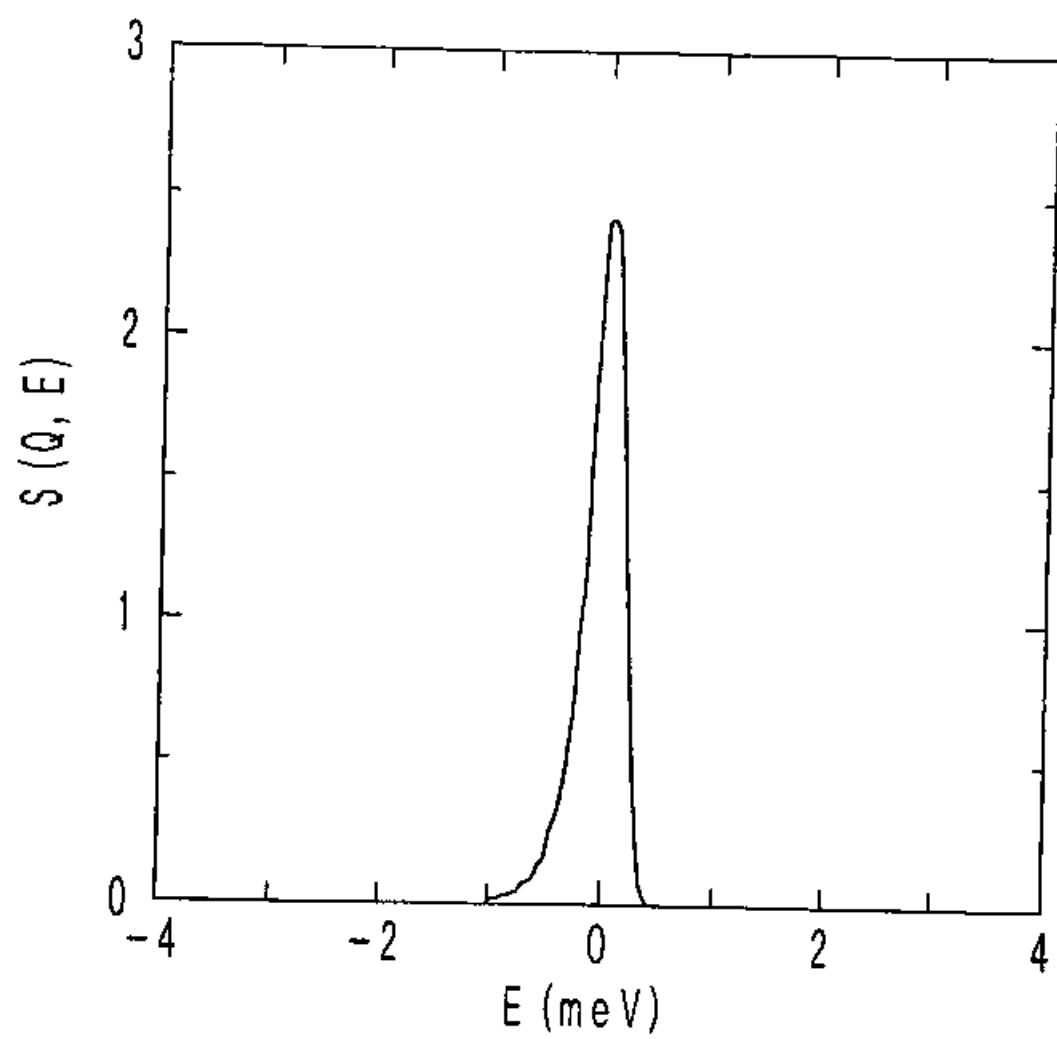


図2-21. バナジウム測定によって評価したエネルギー分解能

3章 データ解析

3-1 EXAFS

EXAFSデータの解析について以下に述べる。

a) EXAFS基本式

i 種原子の吸収端でのEXAFSスペクトル $\chi_i(k)$ は以下の式で表すことが出来る[T1]。

$$\chi_i(k) = \sum_j \frac{B_j(k)}{k} \cdot \int dr \cdot P_{ij}(r) \cdot \sin(2kr + \phi_{ij}(k)) \quad (3-1)$$

$$P_{ij}(r) = 4\pi n_j r^2 \cdot g_{ij}(r) \cdot \frac{\exp(-2r/\lambda(k))}{r^2} \quad (3-2)$$

$$\phi_{ij}(k) = \phi_i^l(k) + \phi_j(k) - l\pi \quad (3-3)$$

ここで $B_j(k)$ はj種原子の後方散乱振幅、 $\phi_{ij}(k)$ はi種原子から放出された光電子がj種原子により後方散乱され再度i種原子に戻ってくる際に光電子が経験するi種原子及びj種原子のポテンシャルによる位相シフト、 $P_{ij}(r)$ はi種原子の周りのj種原子のeffectiveな動径分布関数、 $\lambda(k)$ は光電子の平均自由行程である。この $\lambda(k)$ による減衰のために、EXAFSではi種原子の周りの局所的な構造のみを検出するという特徴が生まれる。また $B_j(k)$ の k 依存性が原子の種類によって異なることから、周辺原子の種類を識別することが出来る。(3-3)式の l は光電子の波の対称性に対する量子数である。K吸収端及び L_1 吸収端では $l=1$ 、 L_2 及び L_3 吸収端では $l=0$ または $l=2$ となる。もし、 $4\pi n_j r^2 g_{ij}(r)$ がガウス関数で近似できるとき、つまりデバイ温度以下の固体の場合のように原子が平均位置の周りで調和振動している場合、 $\chi_i(k)$ は

$$\chi_i(k) = \sum_j B_j(k) N_{ij} \frac{\sin(2kR_{ij} + \phi_{ij}(k)) \cdot \exp(-2\sigma^2 k^2 - 2R_{ij}/\lambda(k))}{kR_{ij}^2} \quad (3-4)$$

と表せる。 N_{ij} 及び R_{ij} はそれぞれi種原子の周りのj種原子の配位数と平均原子間距離、また σ^2 は R_{ij} の平均自乗偏位である。

$B(k)$ 、 $\phi(k)$ については、Teo & Lee[T8]やMcKaleら[M4]、Rehrら[R1]の計算によるテーブルが利用できるので、実験によって得られた $\chi^{\text{exp}}(k)$ を(3-4)式に基づいてパラメーターフィッティングすることにより、構造パラメーターを得ることがしばしば行われている。しかし、液体試料において動径分布をガウス近似することに正当性は認められないので、非調和性を如何に取り入れるかが問題となる。この点については後ほど触れることにする。

b) $\chi(k)$ のフーリエ変換及びフーリエフィルター法について

$\chi^{\text{exp}}(k)$ から第1近接の寄与 $\chi^{\text{1st}}(k)$ のみをフーリエフィルター法を用いて分離する。まず $\chi(k)$ をフーリエ変換して動径分布を得ることを考える。(3-1)式より、 $\chi(k)$ のフーリエsin変換

$$F^{\text{sin}}(r) = \frac{1}{(2\pi)^{1/2}} \int k \chi(k) \sin(2kr) dk \quad (3-5)$$

は本来、有効動径分布 $P(r)$ に近い分布関数を与えるはずである。図3-1にt-Te及び液体Teの $F^{\text{sin}}(r)$ が破線で示されているが、分布関数とは大きく異なる激しく振動するスペクトルを与える。この原因は、一部には $B(k)$ 、 $\phi(k)$ による歪みと考えられるが、更に大きな問題として積分範囲が限られていることが挙げられる。特に本来大きな振幅を持つであろう低波数側のデータが欠如していることが大きく影響する。そこで一般に $\chi(k)$ のフーリエフィルターには複素フーリエ変換が用いられる。

$$F(r) = \frac{1}{(2\pi)^{1/2}} \int k \chi(k) \exp(2ikr) dk \quad (3-6)$$

こうして得られた $F(r)$ のmagnitude $|F(r)|$ を動径分布とみなして目的の隣接原子を含むピークを逆フーリエ変換する。図3-1の実線が $|F(r)|$ を表している。t-Te、液体Teとも2.6 Å近辺に位置するピークが最近接のTe-Te共有結合を表している。液体Teの $|F(r)|$ にはメインピークの短距離側2.0 Å付近にも小さなピークが見える。t-Teにおいても破線で示されている $F^{\text{sin}}(r)$ が2.0 Åを中心として位相が乱れていることが図から分かる。これは $B(k)$ 、 $\phi(k)$ の k 依存性から生じた疑似のシグナルである。FEFFコード[R1]によって計算されたTeの $B(k)$ 、 $\phi(k)$ が図3-2に示している。 $\phi(k)$ が k に対して負の傾きをもつ依存性を示すために、t-Teの $|F(r)|$ においてTe-Te共有結合を表すピークは、本来のTe-Te結合長2.84 Åより短い位置に現れる。さらに6 Å⁻¹近辺に共鳴散乱による $B(k)$ 、 $\phi(k)$ の異常が見られる。 $\phi(k)$ はEXAFS振動の位相に影響を与えるので、(3-6)に従ったフーリエ変換の際に疑似ピークを作り出す大きな要因となっている。

これらのフーリエ変換に際しての問題を避ける方法として、LeeとBeni[L1]により開発されたAPCFT法 (Amplitude- and Phase-Corrected Fourier Transform Method) がある。単原子試料のEXAFSスペクトルは

$$\chi(k) = \frac{B(k)}{k} \cdot \int dr \cdot P(r) \cdot \sin(2kr + \phi(k)) \quad (3-7)$$

と表せるので、もし $B(k)$ 及び $\phi(k)$ が既知とすれば、

$$F(r)^{\text{APCFT}} = \frac{1}{(2\pi)^{1/2}} \int \frac{k \chi(k)}{B(k)} \cdot \exp(-i\phi(k)) \cdot \exp(i(2kr)) \cdot dk \quad (3-8)$$

という変換を行うと、 $B(k)$ 、 $\phi(k)$ の影響を取り除ける。図3-3はFEFFコード[R1]による $B(k)$ 、 $\phi(k)$ を用いてt-Teと液体TeのEXAFSスペクトルをAPCFTしたものである。図3-2に比べて、疑似ピークが消滅しているとともにメインピークが長距離側に移動していることが分かる。この第1ピークを

$$\chi^*(k) = \frac{1}{k(2\pi)^{1/2}} \int F(r)^{\text{APCFT}} \cdot \exp(-i(2kr)) \cdot dr \quad (3-9)$$

という式を用いてフーリエフィルターすると、最近接のTe-Te関連のみを含み、かつ後方散乱振幅及び位相シフトの入っていない $\chi^*(k)$ が得られる。

(3-8)式のAPCFTには、さらに有効な情報が含まれている。 $\chi(k)$ が(3-4)式のように表せるとすると、以下のように変形できる。

$$\begin{aligned} F(r)^{\text{APCFT}} &= \int_{k_1}^{k_2} \frac{k \chi(k)}{B(k)} \cdot \exp(-i\phi(k)) \cdot \exp(2\sigma^2 k^2) \cdot \exp(i(2kr)) \cdot dk \\ &\approx \int_{k_1}^{k_2} \frac{\exp(-2R/\lambda)}{R^2} \cdot \sin(2kR) \cdot \exp(i(2kr)) \cdot dk \\ &= \frac{e^{-2R/\lambda}}{R^2} \cdot \int_{k_1}^{k_2} \frac{e^{i2kR} - e^{-i2kR}}{2i} \cdot e^{i2kr} \cdot dk \\ &= \frac{e^{-2R/\lambda}}{R^2} \cdot \int_{k_1}^{k_2} \frac{e^{i2k(r+R)} - e^{i2k(r-R)}}{2i} \cdot dk \\ &= \frac{e^{-2R/\lambda}}{4R^2} \cdot \left\{ \frac{e^{i2k_2(r-R)} - e^{i2k_1(r-R)}}{r-R} - \frac{e^{i2k_2(r+R)} - e^{i2k_1(r+R)}}{r+R} \right\} \end{aligned} \quad (3-10)$$

ここで、 $r \sim R$ の近傍のみを考慮することになると、第2項は第1項に比べて穏やかな変化であるので、無視することにする。

$$F(r)^{\text{APCFT}} \approx \frac{e^{-2R/\lambda}}{4R^2} \cdot \left\{ \frac{e^{i2k_2(r-R)} - e^{i2k_1(r-R)}}{r-R} \right\} \quad (3-11)$$

$$\begin{aligned} \text{Im}[F(r)^{\text{APCFT}}] &\approx \frac{e^{-2R/\lambda}}{4R^2} \cdot \left\{ \frac{\sin 2k_2(r-R) - \sin 2k_1(r-R)}{r-R} \right\} \\ &= \frac{e^{-2R/\lambda}}{2R^2} \cdot \left\{ \frac{\cos[(k_2 + k_1)(r-R)] \sin[(k_2 - k_1)(r-R)]}{r-R} \right\} \end{aligned} \quad (3-12)$$

$$\begin{aligned} \operatorname{Re}[F(r)^{\text{APCFT}}] &= \frac{e^{-2R/\lambda}}{4R^2} \cdot \left\{ \frac{\cos 2k_2(r-R) - \cos 2k_1(r-R)}{r-R} \right\} \\ &= \frac{e^{-2R/\lambda}}{2R^2} \cdot \left\{ \frac{\sin[(k_2+k_1)(r-R)] \sin[(k_2-k_1)(r-R)]}{r-R} \right\} \end{aligned} \quad (3-13)$$

$$|F(r)^{\text{APCFT}}| = \frac{e^{-2R/\lambda}}{2R^2} \cdot \left\{ \frac{\sin[(k_2-k_1)(r-R)]}{r-R} \right\} \quad (3-14)$$

と表せるから、 $r=R$ で $\operatorname{Im}[F(r)^{\text{APCFT}}]$ と $|F(r)^{\text{APCFT}}|$ は発散することが分かる。実際図3-3(a)に示されるt-TeのAPCFTにおいて、 $|F(r)^{\text{APCFT}}|$ のメインピークが $\operatorname{Im}[F(r)^{\text{APCFT}}]$ のピークと一致している。さらに3.4 Å近傍でも $\operatorname{Im}[F(r)^{\text{APCFT}}]$ と $|F(r)^{\text{APCFT}}|$ のピークが一致しており、これが第2近接の相関を表していることを示している。この方法は、多原子系の物質のEXAFSに対し、周辺原子の種類を判定するのに用いられる。つまり、周辺原子の後方散乱振幅と位相シフトを用いたAPCFTを行い、 $\operatorname{Im}[F(r)^{\text{APCFT}}]$ と $|F(r)^{\text{APCFT}}|$ の極大が一致すれば、その $|F(r)^{\text{APCFT}}|$ のピークに寄与していると想定していた周辺原子の種類が正しかったと判定できる。なお、図3-3(b)に示される液体TeのAPCFTにおいては、 $\operatorname{Im}[F(r)^{\text{APCFT}}]$ と $|F(r)^{\text{APCFT}}|$ の極大に一致がt-Teの場合に比べて良くない。この原因は、Te-Te相関が著しく非対称な分布をもつことを示唆する。

c) 液体テルルのEXAFS解析

液体Teの $\chi(k)$ を、結晶TeのX線回折によって決められた構造定数[U1]を用いて以下のように変形する。

$$\chi^*(k) = \frac{k \chi(k)}{N_s \exp(-2R_s/\lambda(k))/R_s^2} \quad (3-15)$$

$$N_s = 2, \quad R_s = 2.843 \text{ Å}, \quad \alpha_s = 0.03 \text{ Å}^2 \quad (3-16)$$

液体と結晶で光電子の平均自由行程 $\lambda(k)$ はそれ程変わらないと考えられるので、

$\chi^*(k)$ は

$$\chi^*(k) = B(k) \int P^*(r) \cdot \exp\left(\frac{-2(r-R_s)}{\lambda(k)}\right) \cdot \frac{R_s^2}{r^2} \cdot \sin(2kr + \phi(k)) dr \quad (3-17)$$

$$P^*(r) = \frac{4\pi n_0 r^2 g(r)}{N_s} \quad (3-18)$$

と表せる。ここで第1近接Te-Te相関のみを考慮すると、液体Teとt-TeにおいてTe-Te共有結合長はほとんど変化しないので、 $\chi^*(k)$ を(3-8)により複素フーリエ変換して求めた分布関数は、かなり真の動径分布関数に近い関数となる。さらにこの分布

関数の第1近接Te-Te相関のみをフィルターして $\chi^{ls}(k)$ を求め、以下で述べるパラメーターフィッティングを行う。410℃の液体Teについて求めた $\chi^{ls}(k)$ が図3-4に実線で示されている。

d) cumulant展開

あらためて $\chi^{ls}(k)$ を書き下すと以下のようになる。

$$\chi^{ls}(k) = \text{Im} \left\{ \int P^*(r) \exp(i(2kr)) dr \right\} \quad (3-19)$$

もし、 $P^*(r)$ がガウス関数で近似できるとき、 $\chi^{ls}(k)$ は

$$\chi^{ls}(k) = \alpha \sin(2kR) \cdot \exp(-2\sigma^2 k^2) \quad (3-20)$$

と表せる。ただし α はX線吸収原子の周りに配位原子の数 N と N_s との比である。しかし、液体系では熱的な揺らぎや拡散を反映して、動径分布関数の第1ピークは長距離側に非対称な裾を持つことが多い。分布の非対称性を考慮せずガウス分布として構造フィッティングを行うと、配位数を小さく見積もる原因となる。そこで(3-19)式の $\{ \}$ の中身をcumulant展開[K5]する。

$$\chi^{ls}(k) = \text{Im} \left\{ \exp \left(\sum_n \frac{(2ik)^n c_n}{n!} \right) \right\} \quad (3-21)$$

n は0以上の整数である。cumulantの奇数項は位相に関する部分、偶数項は分布 $P^*(r)$ に関わる部分になる。奇数項は結晶の実験データから導いた位相シフト $\phi(k)$ と液体の位相シフトのわずかな違いを補正する効果も持つ[B3]。

展開係数 c_n と構造パラメーターとの関係は

$$\begin{aligned} c_0 &= \ln(\alpha) \\ c_1 &= \langle r \rangle - R \\ c_2 &= \langle (r - R)^2 \rangle = \sigma^2 \\ c_3 &= \langle (r - R)^3 \rangle \\ c_4 &= \langle (r - R)^4 \rangle - 3\sigma^4 \end{aligned} \quad (3-22)$$

などである。つまり(3-20)式は2次のcumulantまでの展開により出てくる。3次、4次の項は $P^*(r)$ の形状の非対称性から生じる。

e) パラメーターフィッティング

実際の解析では4次までのcumulant展開によって $\chi^{ls}(k)$ を近似し、非線形最小自

乗法によりパラメーターフィッティングを行った。

$$\chi^{\text{fit}}(k) = \exp(c_0 - 2c_2 k^2 + \frac{2}{3}c_4 k^4) \cdot \sin(2c_1 k - \frac{4}{3}c_3 k^3) \quad (3-23)$$

フィッティングは 5 \AA^{-1} から明瞭なEXAFS振動が観測される 12 \AA^{-1} までの領域で行った。フィッティング・パラメータの数は c_0 から c_4 までの5個である。不確定性原理の要請から自由にフィットできるパラメータ数 N_{free} には、 $N_{\text{free}} = \frac{2\Delta r_{\text{fit}} \Delta k}{\pi}$ の上限がある[B9]。ここで Δr_{fit} はフーリエフィルターした r 領域、 Δk はフィッティングする k 領域を表している。今回のフィッティングでは $\Delta r_{\text{fit}} \sim 1.5 \text{ \AA}$ 、 $\Delta k \sim 7 \text{ \AA}^{-1}$ から $N_{\text{free}} \leq 6$ となり、パラメータ数としても妥当である。フィッティングの結果が図3-4に示されている。実験データ $\chi^{\text{expt}}(k)$ (実線) とフィッティング関数 $\chi^{\text{fit}}(k)$ (破線) はよく一致している。

f) splice法による動径分布関数の導出

項目b)でも記述したようにEXAFSスペクトルには、low k 領域の情報が欠如している。その理由として励起状態の寿命、光電子の多重散乱などが挙げられる。運動量の小さな光電子は励起状態の有限な寿命のためコヒーレントな状態を作ることが出来ない。また低波数の光電子は多重散乱を受けやすく、low k 領域でEXAFSスペクトルが複雑になるので、孤立原子の吸収係数 μ_0 の決め方に任意性が生じる。

このlow k 領域の情報が何らかの形で補うことが出来ると、EXAFS解析から動径分布を求めることができる。そこで、e) のフィッティングパラメーターを用いて(3-23)式により低波数側のデータを補い、実験データとつなぎ合わせた $\chi^{\text{sm}}(k)$ を考える。つまり

$$\begin{aligned} \chi^{\text{sm}}(k) &= \chi^{\text{expt}}(k) & 0 \leq k < k_c \\ & \chi^{\text{fit}}(k) & k \geq k_c \end{aligned} \quad (3-24)$$

とする。 k_c は 5 \AA^{-1} である。得られた $\chi^{\text{sm}}(k)$ を用いて、フーリエsin変換をすると、(3-18)式の $P^*(r)$ が求められる。この方法をsplice法と呼ぶ[C2, S3]。これをEXAFSから導出した動径分布関数とみなし $G^{\text{x}}(r)$ と書くことにする。

$$G^{\text{x}}(r) = \int \chi^{\text{sm}}(k) \sin(2kr) dk \quad (3-25)$$

このようにして求めた液体Teの動径分布関数が図3-5に示されている。

g) 液体アルカリ-テルル混合系のEXAFS解析について

これまで述べてきた、APCFTを用いたフーリエフィルター法、cumulant係数を用いたカーブ・フィッティング、splice法による動径分布関数の導出、等々の解析方法は分布に非対称性を考慮する液体やアモルファス、高温結晶などに適用できる手段であるが、基本的に単原子物質を対象としている。2成分以上の構成原子を有する混合系については、ガウシアンに換わる非対称なモデル分布関数を用いたカーブ・フィッティング[4]を行ない得るが、どのようなモデル関数を採用するかという点に問題を残している。特に、液体テルルの分布の非対称性は、原子の非調和振動から生じるというより、むしろ長短2種類の共有結合の存在に起因する。このような場合、適当なモデル関数を選ぶことが難しい。我々は以下のような理由で、液体アルカリ-テルル混合系のTe K吸収端でのEXAFSに関して、Te-Te相関のみを想定して上に述べた液体Teに対する解析方法をそのまま適用することにした。

(1) Te原子の最近接原子は共有結合で結ばれた隣接Te原子であることが、中性子回折の結果から分かる。

(2) 液体のEXAFSに関して、一般には、熱的な擾乱による分布の乱雑性のために、光電子の波数 k の大きい領域でスペクトルの減衰が激しいが、共有結合で結ばれた強い結合からの寄与は例外的に大きな k 領域にもEXAFS振動が観測される。

(3) 液体Rb-Te混合系について、Rb K吸収端におけるEXAFSスペクトルは 6 \AA^{-1} 以上の波数領域で十分減衰しており、Te-Te共有結合に比べて弱いと考えられる（4章参照）。このような理由から、解析を高波数領域に限る場合、アルカリ原子からの後方散乱による寄与は無視できると考える。実際の解析では波数領域 $5 < k < 12 \text{ \AA}^{-1}$ のデータを用いて、フーリエフィルター、カーブ・フィッティングを行ない、得られたcumulant係数を用いて 5 \AA^{-1} 以下の領域を補ってsplice法によりTe-Te部分動径分布関数を求めた。

3-2 中性子回折

a) 二体分布関数 $g(r)$

等方的な液体の $S(Q)$ は二体分布関数 $g(r)$ と以下の関係がある。

$$g(r) = 1 + \frac{1}{8\pi^3 n_0} \int_0^\infty (S(Q) - 1) \cdot \frac{\sin(Qr)}{Qr} \cdot 4\pi Q^2 \cdot dQ \quad (3-26)$$

ここで n_0 は試料の数密度である。上式における積分区間は $0 \leq Q \leq \infty$ であるが、実験では当然限られた Q 空間 $Q_{\min} \leq Q \leq Q_{\max}$ でのみ $S(Q)$ が得られる。HIT分光器を用いた実験で得られる Q 空間は $0.5 \text{ \AA}^{-1} \leq Q \leq 100 \text{ \AA}^{-1}$ である。しかしながら、high Q 領域ではカウントが少ないこと、試料容器の測定が必ずしも試料を測定した際と同一の容器ではないこと等種々の条件から、我々の測定ではせいぜい $Q_{\max} \sim 17 \text{ \AA}^{-1}$ であった。特に $15 \text{ \AA}^{-1} \sim 17 \text{ \AA}^{-1}$ の領域で $S(Q)$ の振動が急速に減衰するデータを得た。これは試料容器のカウント数がこの領域で著しく少なくなり、 $S(Q)$ のS/N比を減退させていることに原因があることが分かった。そこで low Q 領域、high Q 領域での情報の欠如を以下の方法で補った。

(1) low Q 領域

$Q = 0$ での $S(Q)$ の値は等温圧縮率 κ_T と

$$S(0) = \rho K_B T \kappa_T \quad (3-27)$$

の関係を持つ。従って、 κ_T が既知の場合、 Q が 0.5 \AA^{-1} 以上の領域から $S(0)$ に滑らかな曲線を引くことで low Q 領域が補える。今回は

$$S(Q) = S(0) + A Q^2 \quad (3-28)$$

の関数により、 $0.5 < Q < 1.0 \text{ \AA}^{-1}$ の領域で実験より得た $S(Q)$ をフィットしたときの A の値を用いて、 $Q < 0.5 \text{ \AA}^{-1}$ の領域にデータを補った。K-Te混合系では κ_T 従って $S(0)$ の値が知られていないので、 $S(0)$ の値もフィッティング・パラメーターとして扱った。

(2) high Q 領域

high Q 領域には最近接原子間の情報を含んでおり、この領域での情報の欠如は非常に大きな損失を招く。特に $g(r)$ の第1ピークがこのために実際以上に幅の広い分布を示すことになる。Hoyerら[H1]は液体テルルの中性子線及びX線回折より求めた構造因子を詳細に解析し、 Q_{\max} を 20 \AA^{-1} 以下に設定すると、 $g(r)$ の第1ピークにおいて重大なブロードニングを生じ、第1近接の配位数を多く見積もってしまうことを見いだした。彼らは $S(Q)$ のhigh Q 領域の振動を

$$f(Q) = 1 + \cos(aQ + b) \cdot \exp(-cQ^2) \quad (3-29)$$

という関数でフィッティングし、得られたパラメーター a , b , c を使って $f(Q)$ によって high Q 側に外挿することによってある程度 high Q 側の情報欠如を補うことを提唱した。我々もこの方法を用いた。得られたパラメーター a , b , c の値は以下のようである。

Sample	Temp. (°C)	a (Å)	b	c (Å ²)
I-Te	500	2.850	1.89	0.131
I-K ₅ Te ₉₅	480	2.865	2.38	0.179
I-K ₁₀ Te ₉₀	440	2.849	2.55	0.227
I-K ₂₀ Te ₈₀	280	2.825	2.24	0.185
I-K ₂₀ Te ₈₀	440	2.836	2.04	0.145
I-Rb ₅ Te ₉₅	480	2.843	2.11	0.169
I-Rb ₂₀ Te ₈₀	280	2.855	1.74	0.176
I-Rb ₂₀ Te ₈₀	360	2.853	1.64	0.167
I-Rb ₂₀ Te ₈₀	440	2.843	1.49	0.145

表3-1. $S(Q)$ の high Q 領域をモデル関数 $f(Q) = 1 + \cos(aQ + b) \cdot \exp(-cQ^2)$ でフィッティングして得られたパラメーター。

b) 部分構造からの寄与

2成分混合系の構造因子 $S(Q)$ は、構成原子を A , B と表すと、3つの部分構造因子 $S_{AA}(Q)$, $S_{AB}(Q)$, $S_{BB}(Q)$ を含んでおり、

$$S(Q) - 1 = \sum_{ij} x_{ij} (S_{ij}(Q) - 1) \quad (3-30)$$

($i, j = A, B$)

と表せる。ここで $S_{ij}(Q)$ は i 種原子の周りの j 種原子との相関を表す部分構造因子で、 $S_{ij}(Q) = S_{ji}(Q)$ である。また b_i , c_i をそれぞれ i 種原子の散乱長及び濃度とすると、 x_{ij} は

$$x_{ij} = \frac{b_i b_j c_i c_j}{b_i^2 c_i + b_j^2 c_j} \quad (3-31)$$

と表せる。 $S(Q)$ と (3-26) 式の関係を持つ二体分布関数 $g(r)$ も、部分二体分布関数 $g_{ij}(r)$ を用いて、

$$g(r) - 1 = \sum_{ij} x_{ij} (g_{ij}(r) - 1) \quad (3-32)$$

($i, j = A, B$)

と表せる。

Te、K、Rbの中性子散乱長はそれぞれ5.43fm、3.71fm、7.08fm [S1]である。従って $S(Q)$ における部分構造因子 $S_{ij}(Q)$ の寄与 x_{ij} を評価すると、以下の表のようになる。

Sample	x_{TeTe}	x_{TeM}	$x_{M,M}$
I-K ₅ Te ₉₅	0.932	0.067	0.001
I-K ₁₀ Te ₉₀	0.864	0.131	0.005
I-K ₂₀ Te ₈₀	0.730	0.249	0.021
I-Rb ₅ Te ₉₅	0.876	0.120	0.004
I-Rb ₂₀ Te ₈₀	0.569	0.371	0.060

表3-2. $S(Q)$ における部分構造因子の寄与.

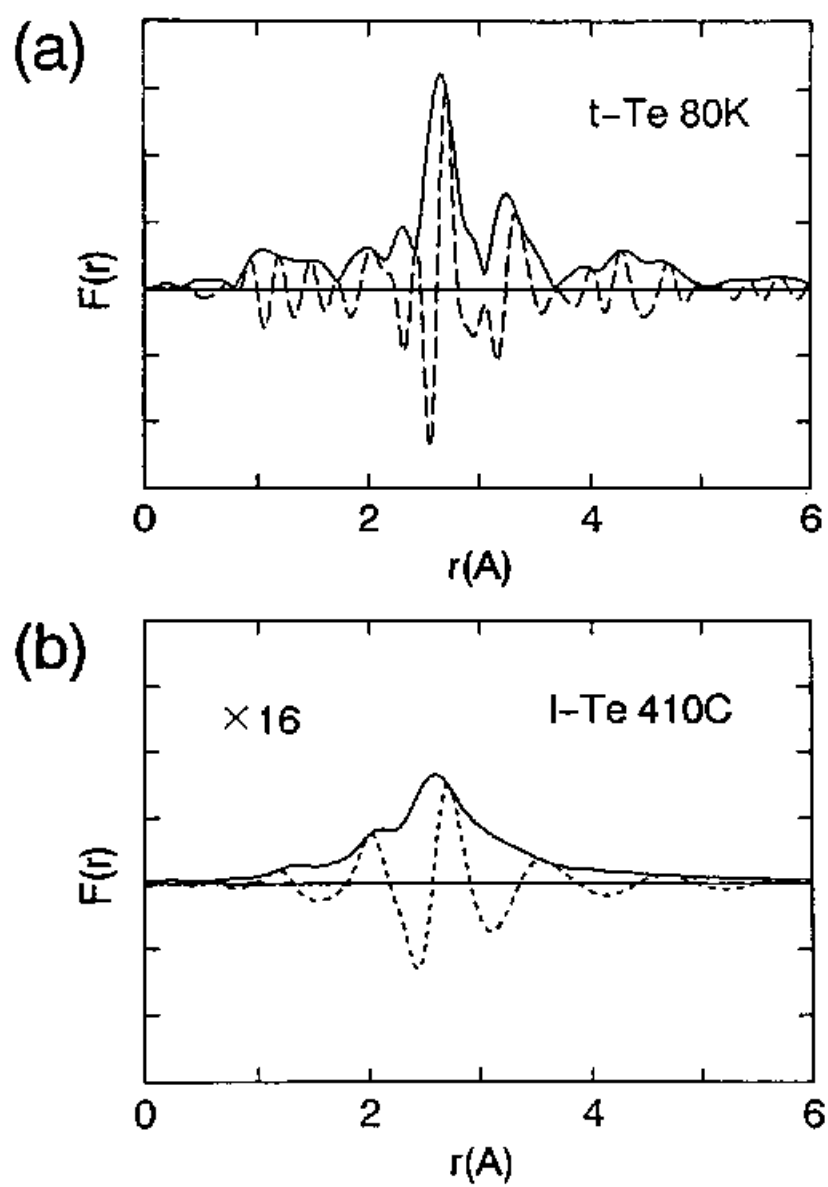


図3-1. t-Te及び液体Teの $F(r)$. 実線： $|F(r)|$, 破線： $F^{\sin}(r)$.

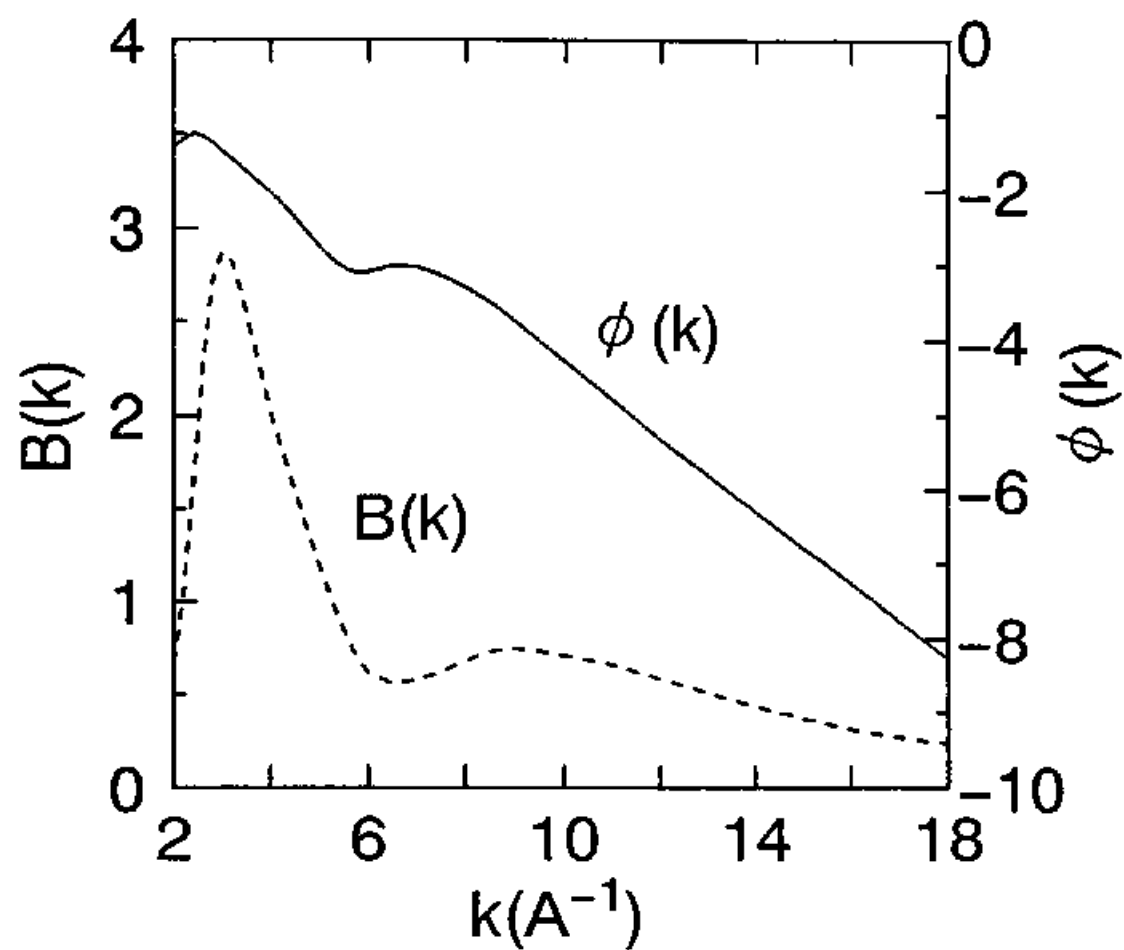


図3-2. FEFFコードによるTeの後方散乱振幅 $B(k)$ と位相シフト $\phi(k)$

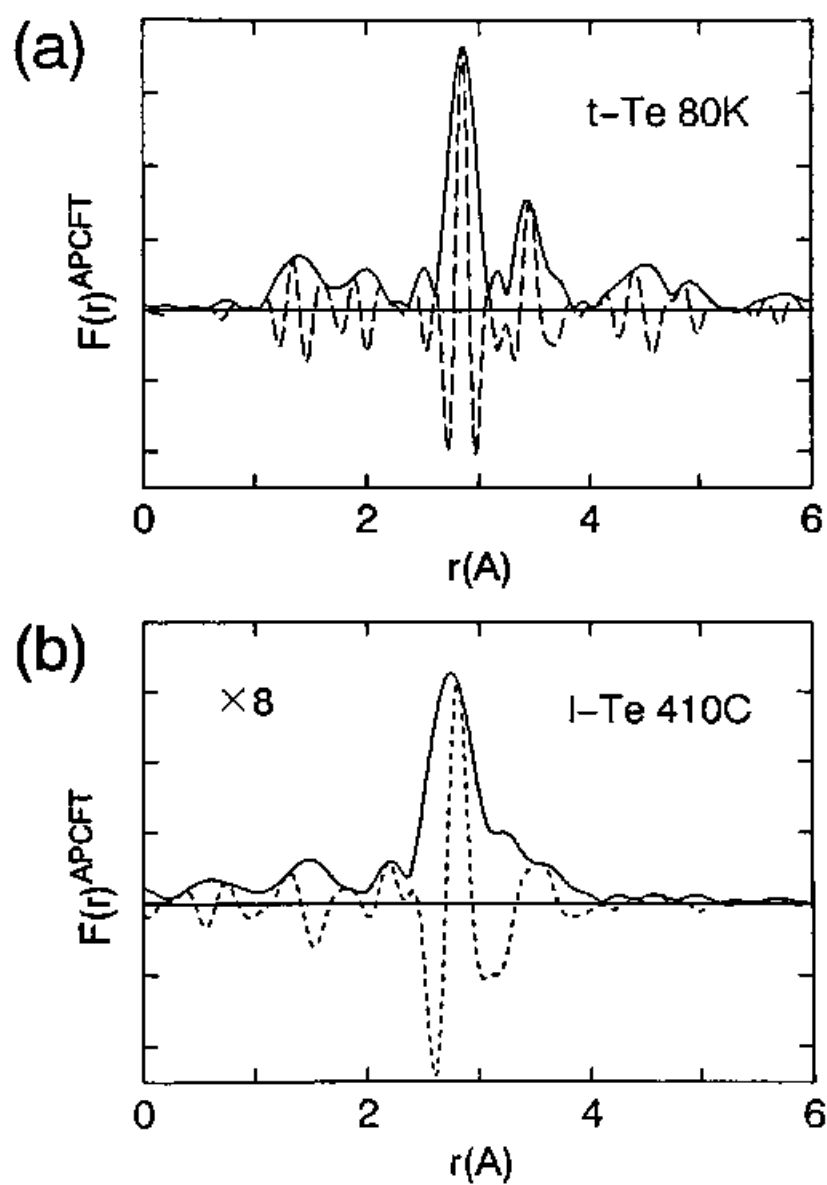


図3-3. t-Te及び液体Teの $F(r)^{\text{APCFT}}$. 実線： $|F(r)^{\text{APCFT}}|$, 破線： $\text{Im}[F(r)^{\text{APCFT}}]$.

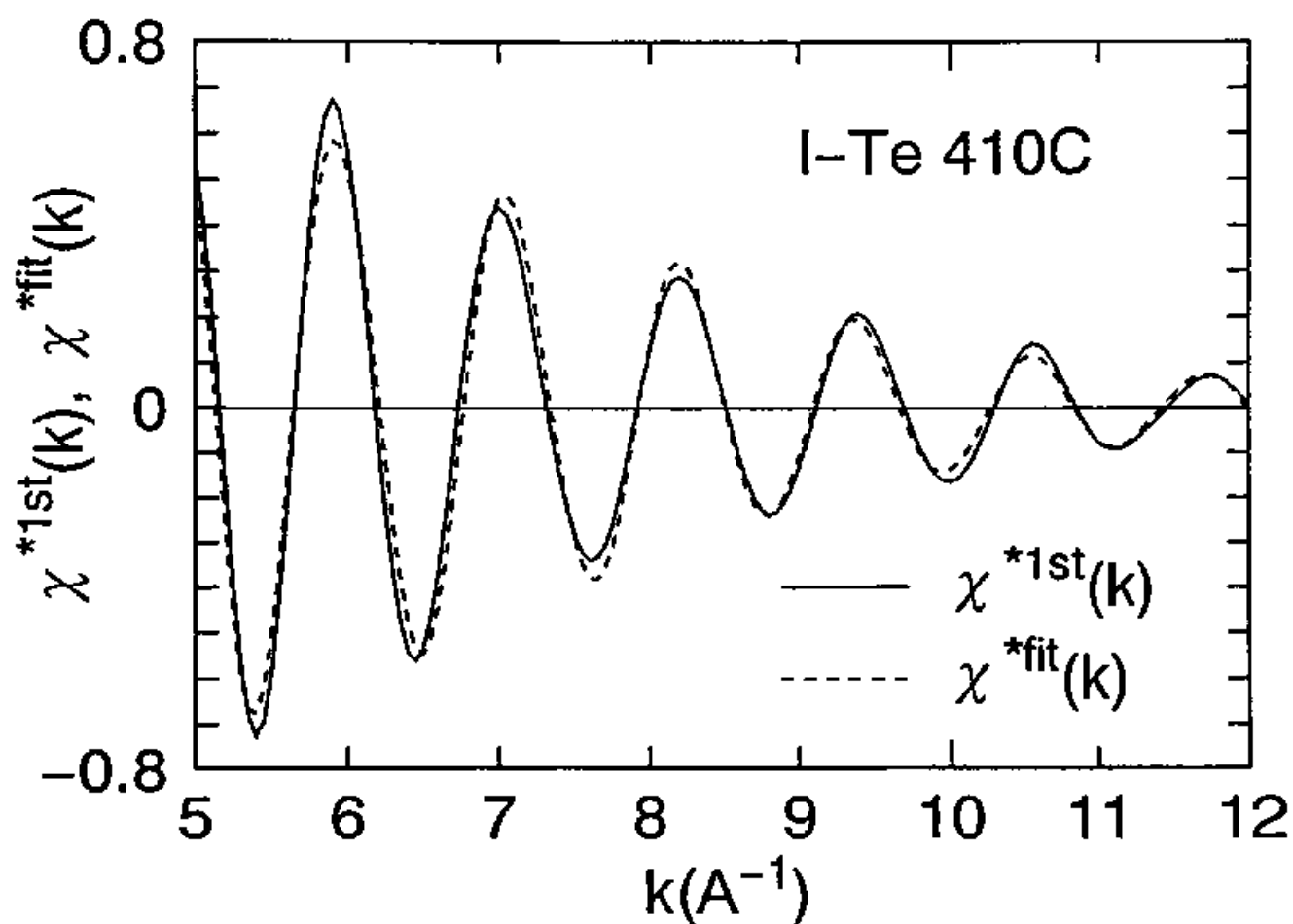


図3-4. 液体Teにおける $\chi^{*1st}(k)$ の cumulant fitting. 実線: $\chi^{*1st}(k)$,
破線: fitting curve $\chi^{*fit}(k)$

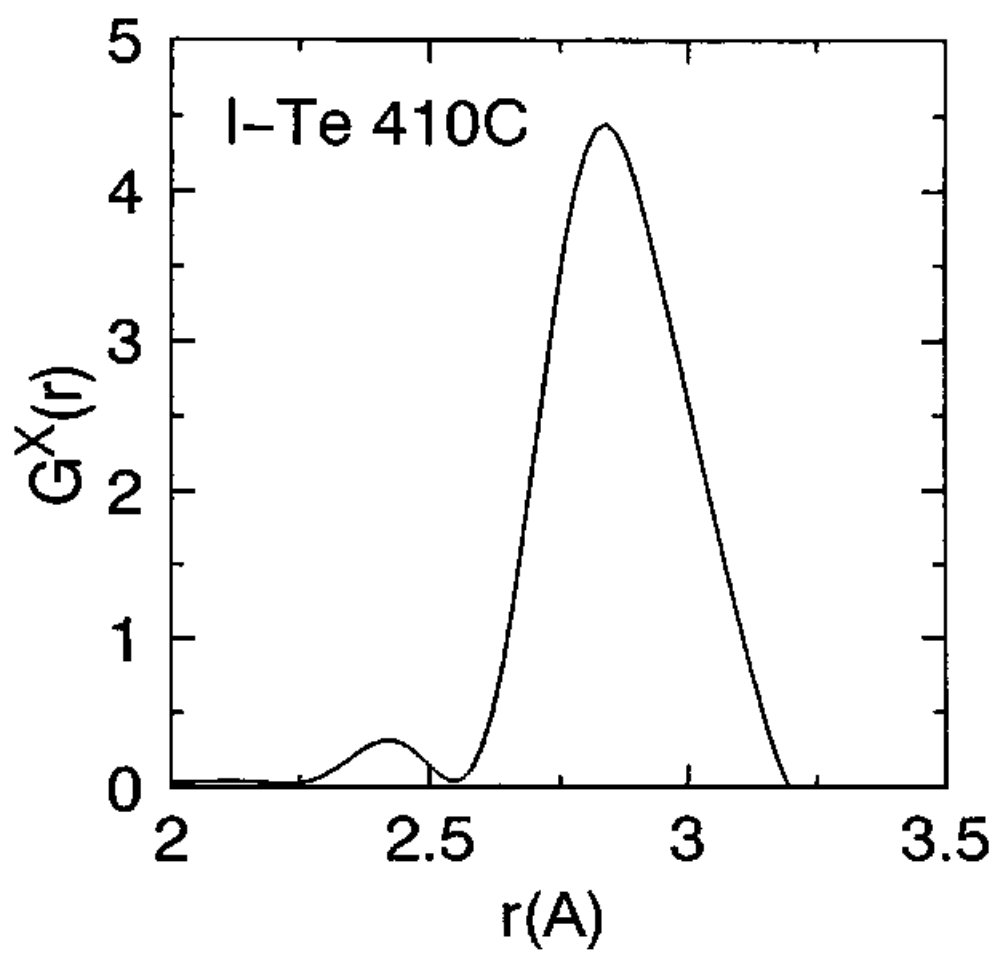


図3-5. EXAFS解析においてsplice法を用いて求めた液体Teの動径分布関数 $G^X(r)$

4 章 結果

4-1 電導度

図4-1に液体K-Te混合系の電導度 σ を $1/T$ に対して対数プロットしている。液体Teの電導度についてはこれまで Perron[P2]をはじめ、Tsujiら[T4]やKakinumaら[K1]によって測定されている。今回我々が測定した液体Teの電導度は、彼らの以前のデータと良く一致する。液体Teの融点直上での σ の値は $1700 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ で、温度上昇とともに増加する。図から明らかなように液体Teの電導度は高温領域と過冷却領域を含む低温領域で温度変化の様子が異なる。同様な傾向はほぼ7at%K近傍のK添加量が少ない液体Te混合系でも観測される。これは液体Teの構造変化とそれに伴う電子状態の温度変化によると考えられる。10at%以上Kを含む組成領域では、測定温度領域内で $\log \sigma - 1/T$ curve はほぼ直線上にのり、半導体的である。450℃における電導度は、5at%Kの組成で $600 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ 、10at%Kで $150 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ 、20at%Kで $50 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ と、K添加濃度が増加するに従って急速に減少する。我々の液体K-Te混合系に関する電導度の結果は、Fortnerら[F2]によるデータとよく一致する。図4-2に液体Rb-Te混合系についてRb 20at.% までの組成領域における電導度の温度変化の結果を示した。その温度依存性、組成依存性は液体K-Te混合系の測定データと類似しており、興味あることにアルカリ濃度が同じであれば、K-Te系、Rb-Te系とも同程度の電導度を示す。

4-2 EXAFS

図4-3、図4-4に液体K-Te混合系、液体Rb-Te混合系のTe K吸収端におけるEXAFS振動 $\chi(k)$ を示す。液体テルルの測定は3GeV運転中に行われたために、アルカリーテルル混合系のデータよりS/N比において優れている[K3]。高温の液体であるにも関わらず、 $k \sim 12 \text{ \AA}^{-1}$ まで明瞭なEXAFS振動が観測されている。アルカリを添加した系の $\chi(k)$ スペクトルは、液体Teの $\chi(k)$ スペクトルとよく似ていることが分かる。このことは、液体Teと同様、Te-Te共有結合が維持されていることを示唆する。

Te-Te共有結合を表す $F(r)^{\text{APCFIT}}$ の第1ピークをフーリエフィルターし、4次までのcumulant係数を含むパラメータ・フィットを非線形最小二乗法（修正マルカート法）により行った。フィッティングする k 領域は $k = 5 \sim 12 \text{ \AA}^{-1}$ である。フィッティング・パラメータは、(3-22)式の $c_0 \sim c_4$ である。図4-5は液体Rb₂₀Te₈₀に対するフィッ

ティングの結果を示している。測定データより求めたEXAFS関数（実線）とフィッティング関数（破線）の一致は良い。得られたパラメータの値を表4-1に示す。

Sample	Temp. (°C)	N	R (Å)	$\delta^2 (\text{\AA}^{-2})$	$C_3 (\text{\AA}^3)$	$C_4 (\text{\AA}^{-3})$
l-Te	410	1.88	2.845	0.135	0.91×10^{-3}	0.17×10^{-3}
l-K ₅ Te ₉₅	450	2.02	2.846	0.140	0.95	0.22
l-K ₈ Te ₉₂	440	2.01	2.842	0.143	1.18	0.23
l-K ₁₀ Te ₉₀	440	2.00	2.830	0.144	0.90	0.25
l-K ₂₀ Te ₈₀	440	1.76	2.830	0.148	1.00	0.33
l-K ₃₀ Te ₇₀	400	1.33	2.806	0.140	0.49	0.30
l-Rb ₅ Te ₉₅	450	1.93	2.823	0.142	0.90	0.26
l-Rb ₁₀ Te ₉₀	440	1.86	2.824	0.143	0.81	0.30
l-Rb ₂₀ Te ₈₀	260	1.65	2.838	0.119	0.93	0.13
l-Rb ₃₀ Te ₇₀	300	1.34	2.840	0.107	0.73	0.10

表4-1. 液体K-Te混合系、液体Rb-Te混合系のTe K吸収端EXAFSにおけるcumulant fitting.

図4-6に導出されたTe-Te配位数を示す。液体Teの配位数は 1.9 ± 0.1 であり、アルカリ濃度が増加するとともにTe-Te配位数は減少する。30at.% アルカリを含む組成では 1.3 ± 0.1 となる。Te原子が鎖状構造を有すると仮定すると、Te-Te配位数から平均鎖長が求められる。図の右軸にこの平均鎖長の値が記してある。アルカリ20at.%の組成では5～10原子、30at.%の組成では3原子と見積ることができる。

splice法を用いて(3-1節参照)導出したTe-Te部分動径分布関数 $G^x(r)$ が、液体K-Te混合系について図4-7、液体Rb-Te混合系について図4-8に示されている。液体テルルの $G^x(r)$ は短いボンド(2.8 Å)と長いボンド(3.0 Å)の存在を反映して、非対称な形状をしている。アルカリが添加されると、ピークの位置はわずかに短距離側に移動し、その幅は狭くなることが図から分かる。

一方アルカリ側から見た局所構造の情報として、液体Rb₂₀Te₈₀におけるRbのK吸収端におけるEXAFSスペクトル $\chi(k)$ が図4-9に示されている。挿図は、吸収スペクトル μ_t を示す。この μ_t の矢印の位置15.34keVに観測される小さなステップは、X線の吸収端に際して、K殻電子以外にd電子も同時に放出される(1s, 3d)多電子励起を表

している。これは $\chi(k)$ の 6\AA^{-1} 近傍に相当する。滑らかな $\chi(k)$ スペクトルを得るために、このステップの両側で別々にEXAFS振動を取り出しつなぎ合わせた。TeのK吸収端における $\chi(k)$ に比べて、このRbのK吸収端の $\chi(k)$ は減衰が激しく、 7\AA^{-1} 近傍ですでにEXAFS振動が見られない。

図4-10はAPCFTの結果 $F(r)^{\text{APCFT}}$ を示している。上図(a)は中心のRb原子の第一近接にTe原子が配位していると仮定して、Teの後方散乱振幅と位相シフトを用いてAPCFTを行った結果である。また、下図(b)はRb原子の隣にRb原子が位置すると想定して、Rbの後方散乱振幅と位相シフトを用いてAPCFTを行った結果である。Rb原子の後方散乱振幅と位相シフトは、適当な標準試料がなかったので、FEFFコード[R1]より計算した。 $|F(r)^{\text{APCFT}}|$ と $\text{Im}[F(r)^{\text{APCFT}}]$ のピークの位置は前者((a)図)において一致しており、Rbの周辺原子がTeであることを示している。cumulant展開を利用したパラメータ・フィットの結果から、Rb-Te間の距離が約 3.6\AA であり、Te原子がRb原子の周りに4配位程度存在することが分かった。

4-3 中性子回折

図4-11に液体K-Te系の構造因子 $S(Q)$ を示す。測定温度は液体Teが 500°C 、液体 K_5Te_{95} が 480°C 、液体 $\text{K}_{10}\text{Te}_{90}$ が 440°C 、液体 $\text{K}_{20}\text{Te}_{80}$ が 440°C と 280°C である。液体Teの $S(Q)$ における第1ピークと第2ピークは 2\AA^{-1} と 3.2\AA^{-1} に位置する。Kを添加するとき、これらのピーク位置はほとんど変化しないが、第2ピークに対する第1ピークの相対強度は減少している。液体テルルの $S(Q)$ の第1ピークは主に鎖間相関を反映していることがWisawa[M2]やTsuzukiら[T5]の研究で明らかになっているので、この相対強度の変化はK添加によりTe鎖間相関が弱くなることを示唆する。また、液体 $\text{K}_{20}\text{Te}_{80}$ の $S(Q)$ には第1ピークの低波数側に shoulder が見られる。Fortnerら[F1]は、液体 $\text{K}_{12}\text{Te}_{88}$ 及び液体 $\text{K}_{50}\text{Te}_{50}$ の中性子回折測定において、 $Q=1.2\text{\AA}^{-1}$ の位置にFSDP (First Sharp Diffraction Peak) を観測している。FSDPはある種の中距離秩序の存在を示唆するシグナルと考えられている。彼らは、K添加に伴うFSDPの成長を Te_2^{2-} Zintlイオンが存在する証拠と考えている。

図4-12に液体Rb-Te系の構造因子 $S(Q)$ を示す。液体 $\text{Rb}_{20}\text{Te}_{80}$ の $S(Q)$ は 440°C 、 360°C 、 280°C の3点で測定された。全般的な $S(Q)$ の特徴は、第1ピークの低 Q 側に FSDP や

shoulder が見られないことを除いて、液体K-Teと良く似ている。第1ピークの高さは、強い温度依存性を示し、液体Rb₂₀Te₈₀では440℃、360℃、280℃と温度を下げるに従って、著しく成長する。500℃の液体Teと比べて、440～450℃のアルカリを含む混合系の $S(Q)$ の第一ピークは、明らかにアルカリ濃度が増加するとともに低くなっていることが分かる。この温度依存性は図4-11に示されるとおり、液体K₂₀Te₈₀においても観測されている。また、両系において、第3ピークの形状はアルカリ添加により変化している様子が分かる。

図4-13に液体K-Te系の二体分布関数 $g(r)$ を示す。液体Teの $g(r)$ の最近接配位殻は結晶Teの共有結合長に近い約2.8Åに位置しており、第2ピーク、第3ピークはそれぞれ4.3Å、6.1Åに見られる。第2近接が非対称な幅広い分布を示し、その低 r 側の裾が第1ピークと重なるために、最近接配位殻を第2近接と分離するのは難しい。これは液体Seの $g(r)$ において、第1ピークと第2ピークの間の谷がほぼ0になるまで深く、Se-Se共有結合を表す第1配位殻が十分分離されること[M7]と対照的である。液体TeにKを加えたとき、第1ピーク的位置は液体Teとほとんど変化しないが、第2近接からの分離が良くなることが分かる。また、3.6Å付近を中心に液体Teには見られない新たな hump が成長する。

液体アルカリ-テルル混合系の $g(r)$ に含まれるアルカリの寄与は、Kを含む系より中性子散乱長がより大きなRbを含む系において顕著に現れる。図4-14に示される液体Rb-Te系の $g(r)$ では、3.8Åに大きなピークが見られる。この新しいピークは、Rb-Te間の相関を表すものと考えられる。このことは、Rb K吸収端におけるEXAFSスペクトルの解析からも裏付けられる。

4-4 中性子非弾性散乱

中性子非弾性散乱から導出された一般化された振動状態密度 $G(E)$ が液体K₁₀Te₉₀(440℃)、液体K₂₀Te₈₀(320℃)について図4-15に示されている[K2]。また、参考のために液体Te、結晶Te(トリゴナル相)の $G(E)$ も示している[E2]。結晶TeについてはKotovら[K6]による室温での実験結果がある他、Powelら[P4]及びEtchepareら[E3]によるvalence-force-fieldモデルを用いた計算結果がある(図4-16)。その結果、結晶Teの $G(E)$ の6meV、10meV、16meVに中心を持つ3つのバンドは、それぞれ

tortional mode、bond-bending mode、bond-stretching modeであることが示されている。400℃での結晶Teの $G(E)$ にも対応する3つのバンドが観測されている。bond-stretching mode が低エネルギー変化側の15neVにシフトしているのは、熱振動によりTe-Te共有結合が弱まったためと解釈できる。同一温度(400℃)の過冷却液体状態の $G(E)$ ではこのモードは逆に16neVへと高エネルギー変化側へとシフトしている。これは融解により鎖間の束縛が緩くなったために、鎖内共有結合が強くなったと解釈できる。このバンドは液体K-Te系ではさらに高エネルギー側へと移動し、18neVに観測される。このことは液体Teよりもさらに鎖内相互作用が強くなったことを示唆する。Fortner ら[F3]による液体 $K_{12}Te_{88}$ についてのラマン散乱測定(1-5節参照)でも、 140cm^{-1} の位置にこのモードに対応するピークが観測されている。液体 $K_{10}Te_{90}$ の $G(E)$ では、10meV以下の領域はtortional mode 及びbond bending modeとも分離は良くない。K添加によりTeの鎖状構造の乱れが大きくなったためではないかと推測される。

4-5 中性子準弾性散乱

図4-17に液体Te、液体 $K_{10}Te_{90}$ および液体 $K_{20}Te_{80}$ の対称化された動的構造因子を示す。測定温度はそれぞれ460℃、450℃、440℃である。いずれも分解能関数を既に分離したスペクトルである。液体 $K_{20}Te_{80}$ の $S(Q)$ の第1ピークは 2.05\AA^{-1} に位置するが、準弾性散乱ピークの高さは、 2.05\AA^{-1} よりも 1.90\AA^{-1} のスペクトルの方が高いことが分かる。ピーク幅は Q が大きくなるにつれて広がる。また、単一の指数関数的な減衰を示す緩和過程に対して、準弾性散乱ピークは

$$S(Q, E) \propto \frac{1}{\pi} \frac{AQ^2}{E^2 + (AQ^2)^2} \quad (4-1)$$

と、ローレンツ型の関数で表せる。この液体 $K_{20}Te_{80}$ の $S(Q, E)$ は1種類のローレンツ関数では表せなかった。また、液体Teの $S(Q, E)$ に比較すると、準弾性散乱の半値幅は約1/3とかなり狭いことが分かる。液体 $K_{10}Te_{90}$ の $S(Q, E)$ と液体 $K_{20}Te_{80}$ の $S(Q, E)$ は同程度の準弾性散乱のピーク幅を示す。

TeもK-Te混合系も中性子に対してほとんど干渉性散乱体であり、非干渉性の割合は1%以下であることに注意を要する。従って、この準弾性散乱はある種の密度揺らぎの緩和過程に起因するものと解釈される。そこで、 $S(Q, E)$ のエネルギー-時間

フーリエ変換を実行し、中間散乱関数 $F(Q, t)$ を求めた。

$$F(Q, t) = \frac{1}{\hbar} \int S(Q, E) \exp(i Et/\hbar) dE \quad (4-2)$$

積分範囲は $-3.5 < E < 3.5 \text{ meV}$ とした。図4-18の挿図に液体 $\text{K}_{20}\text{Te}_{80}$ の $F(Q = 1.90, t)$ （実線）と液体Teの $F(Q = 2.00, t)$ （破線）が比較されている。液体Teの $\log F(Q, t)$ が時間に対してほぼ直線的に減少するのに対し、液体 $\text{K}_{20}\text{Te}_{80}$ の $\log F(Q, t)$ は約5psecの位置に折れ曲りが見える。このことは短い緩和時間 τ_f と長い緩和時間 τ_s をもつ2つの緩和過程のクロスオーバーが観測されていると考えられる。2つの exponential decay を仮定して、この中間散乱関数をフィットした所、 τ_f は8.2psec、 τ_s は26.7psecであった。一方液体テルルの $F(Q, t)$ を単一の緩和として緩和時間 τ を求めると、8.0psecで、液体 $\text{K}_{20}\text{Te}_{80}$ の τ_f と同程度の値を示した。図4-18は緩和時間の逆数を Q^2 の関数として表している。液体テルルの τ と液体 $\text{K}_{20}\text{Te}_{80}$ の τ_f はほとんど同じ Q 依存性を見せる。特に $S(Q)$ の第1ピークが位置する 2 \AA^{-1} 近傍で緩和時間が比較的遅くなり、この緩和過程が局所構造に強く依存した過程であることを示唆している。液体 $\text{K}_{20}\text{Te}_{80}$ の遅い緩和は、 $1/\tau_s$ が Q^2 にほぼ比例しており、拡散的なモードであることを示している。

4-6 密度

図4-19に液体Rb-Te混合系の各組成についての密度の温度依存性を示す。液体Teの密度は、ThurnとRuska[T10]やTuchiya[T3]により測定されている(1-2節参照)が、我々のデータは彼らの測定結果によく一致する。この液体Teの密度は融点直上で極大を持つ特異な温度変化を見せることが知られており、液体中でのTeの構造変化を示唆するものである。この液体TeにRbを加えると、測定温度領域ではRb濃度が増加するに従って、密度が減少し、体積膨張していることが分かる。5at%Rbの組成では、液体Teに比べて、密度は小さくなるものの、融点直上の $400^\circ\text{C} \sim 470^\circ\text{C}$ の温度領域で、温度上昇とともに密度が増加し、液体Teと同様の傾向を示す。それに対し10at%以上Rbを含む組成領域では、温度上昇とともに密度が減少し体積が膨張する典型的な温度変化に変わる。

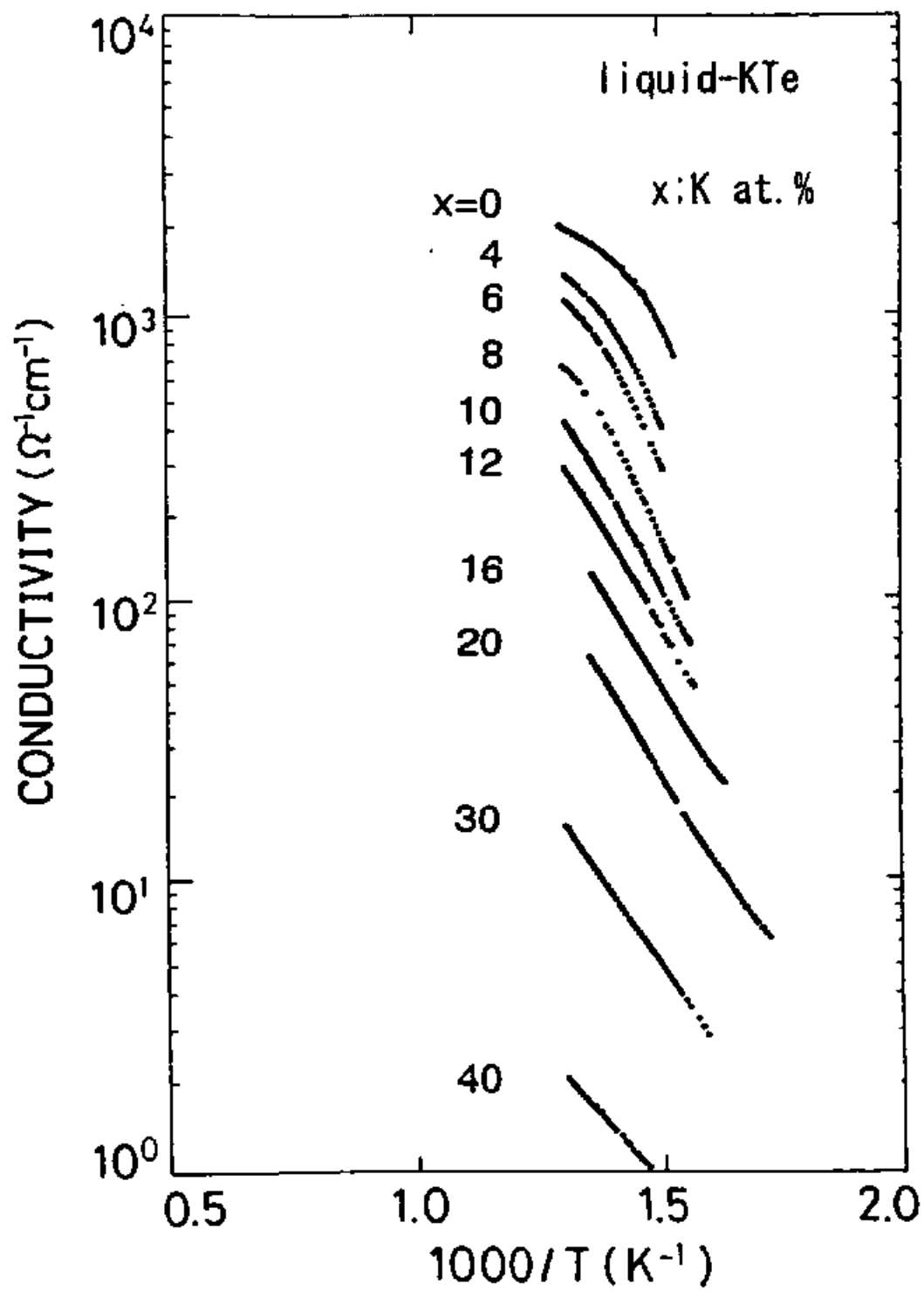


図4-1. 液体K-Te混合系の電導度 σ .

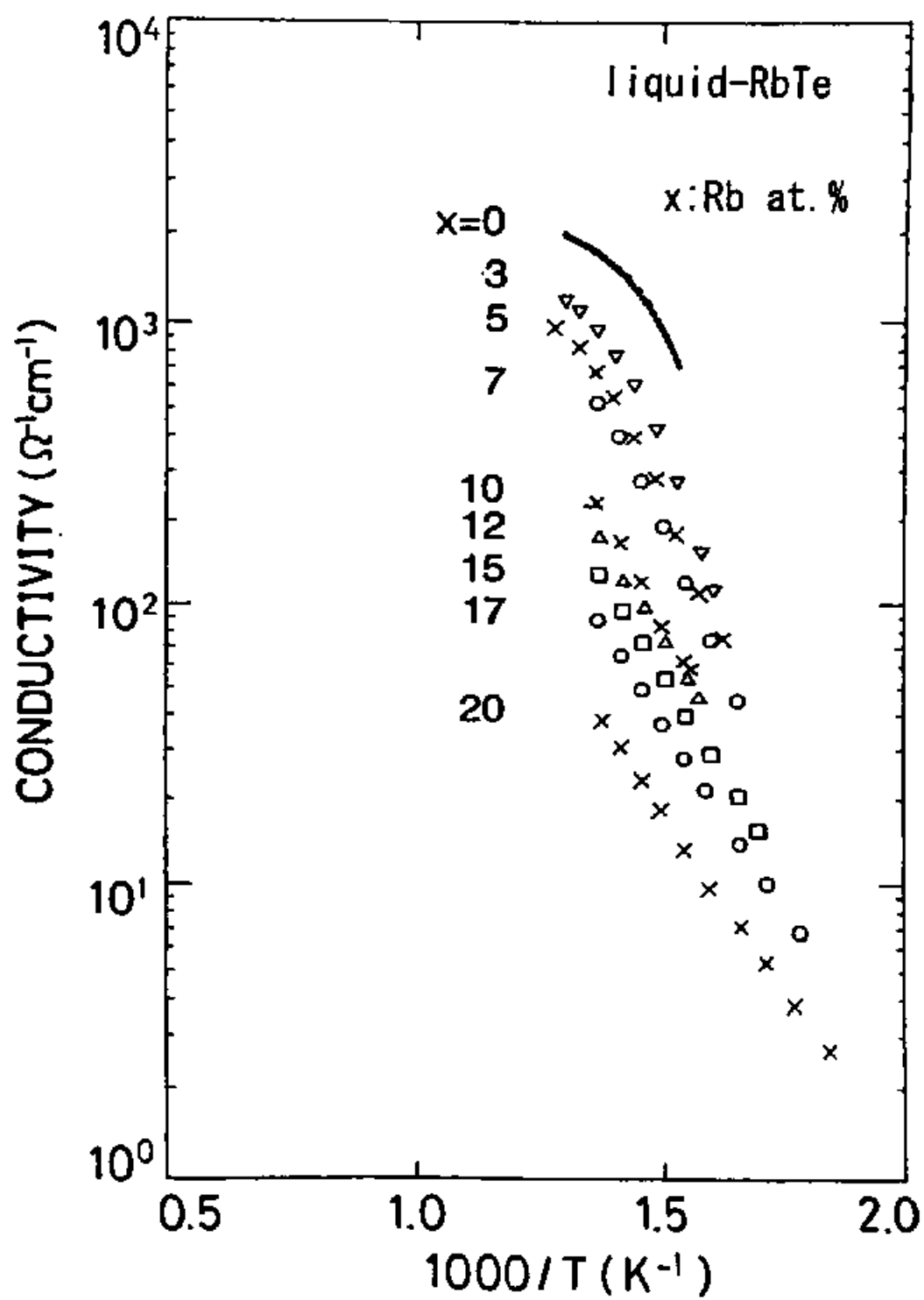


図4-2. 液体Rb-Te混合系の電導度 σ

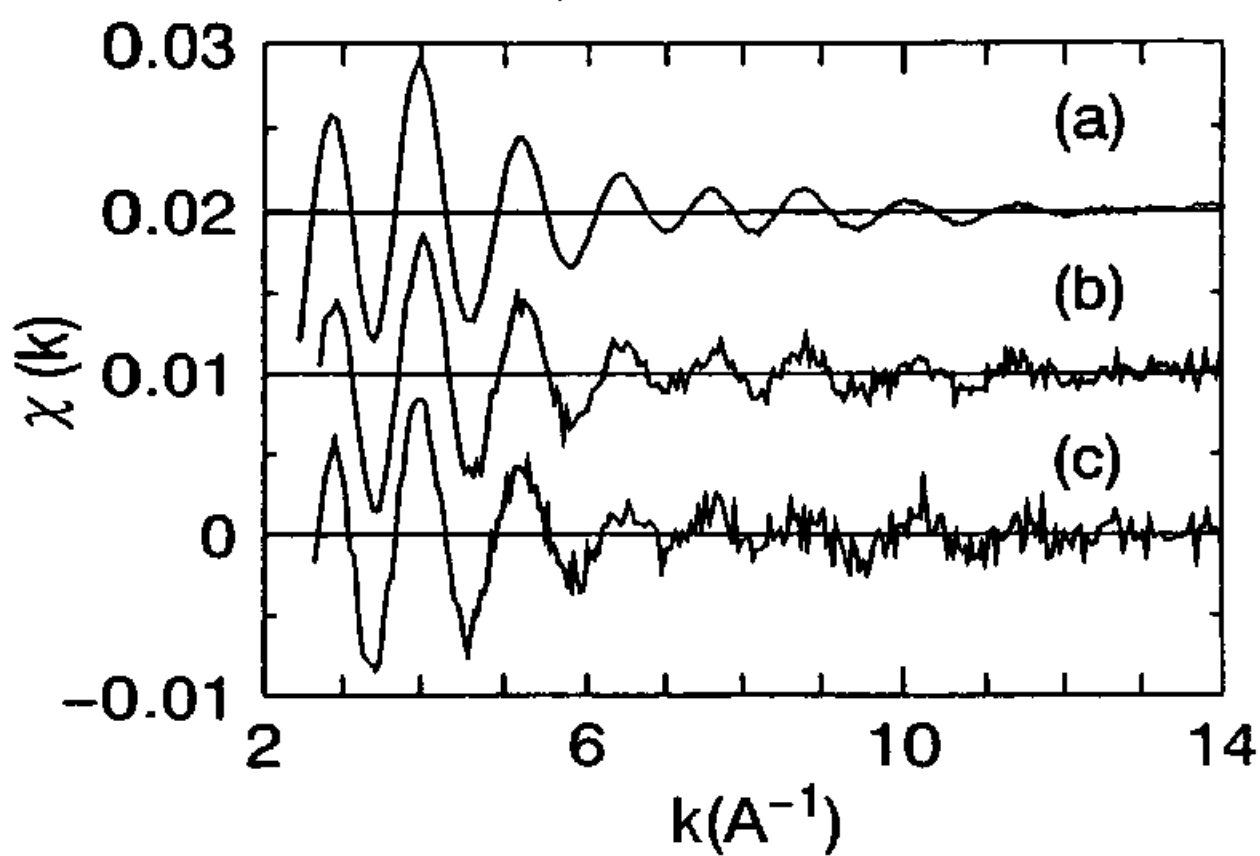


図4-3. Te K吸収端におけるEXAFS振動. (a)液体Te 410°C, (b)液体 $\text{K}_{10}\text{Te}_{90}$ 440°C, (c)液体 $\text{K}_{20}\text{Te}_{80}$ 440°C.

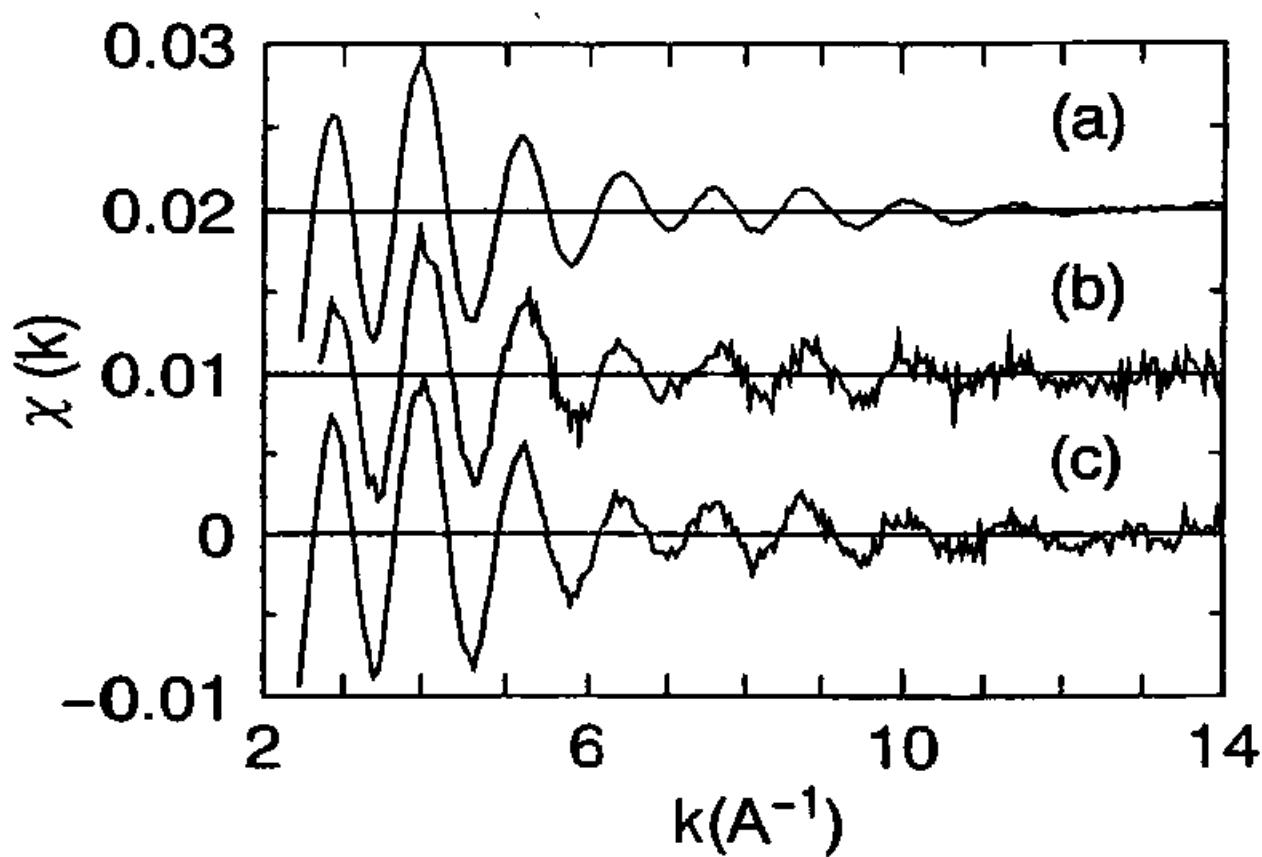


図4-4. Te K吸収端におけるEXAFS振動. (a)液体Te 410°C, (b)液体 $\text{Rb}_{10}\text{Te}_{90}$ 440°C, (c)液体 $\text{Rb}_{20}\text{Te}_{80}$ 260°C.

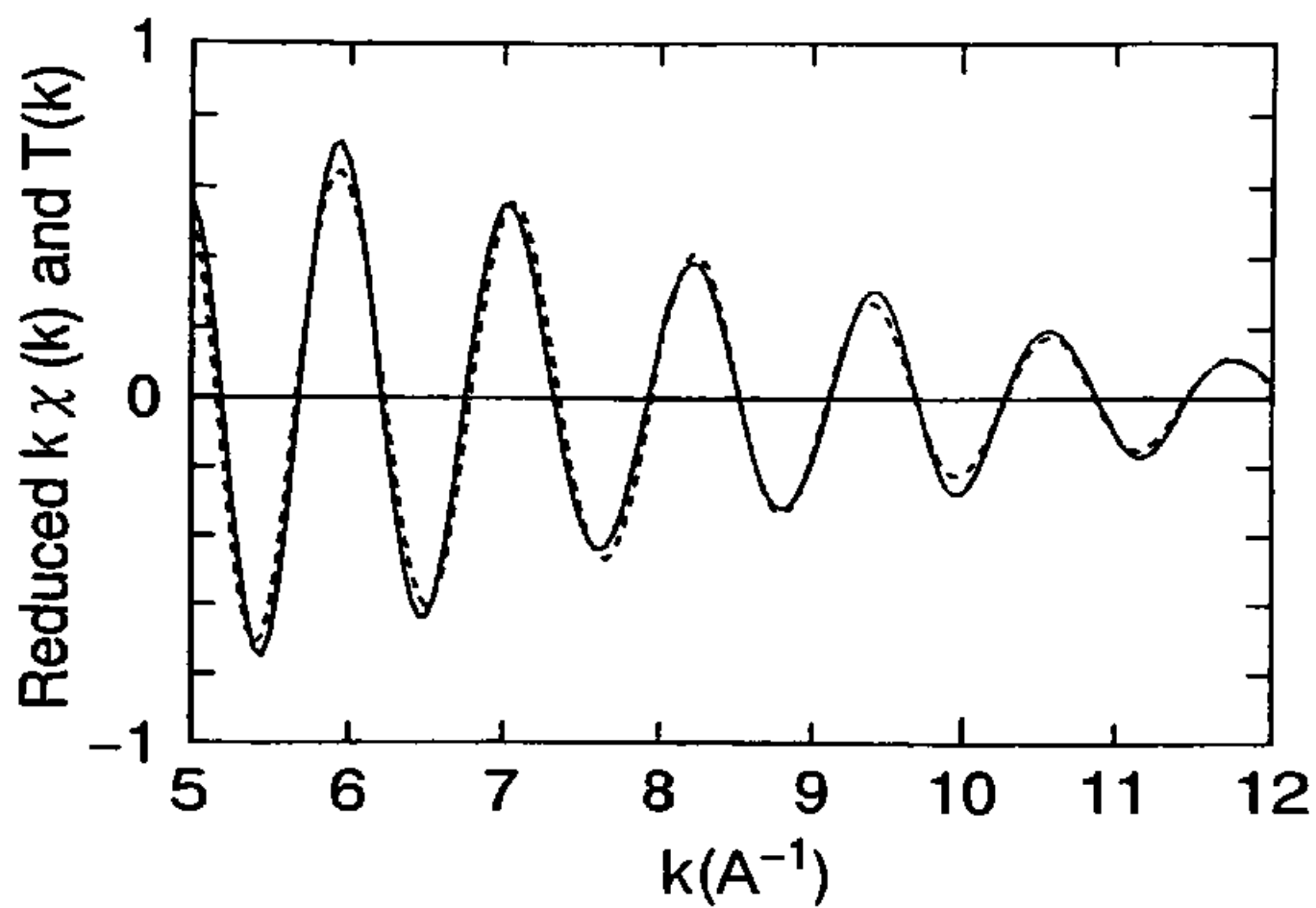


図4-5. 液体 $\text{Rb}_{20}\text{Te}_{80}$ の 260°C における reduced EXAFS function $\chi'''(k)$ (実線) と fitting curve $\chi'''_{fit}(k)$.

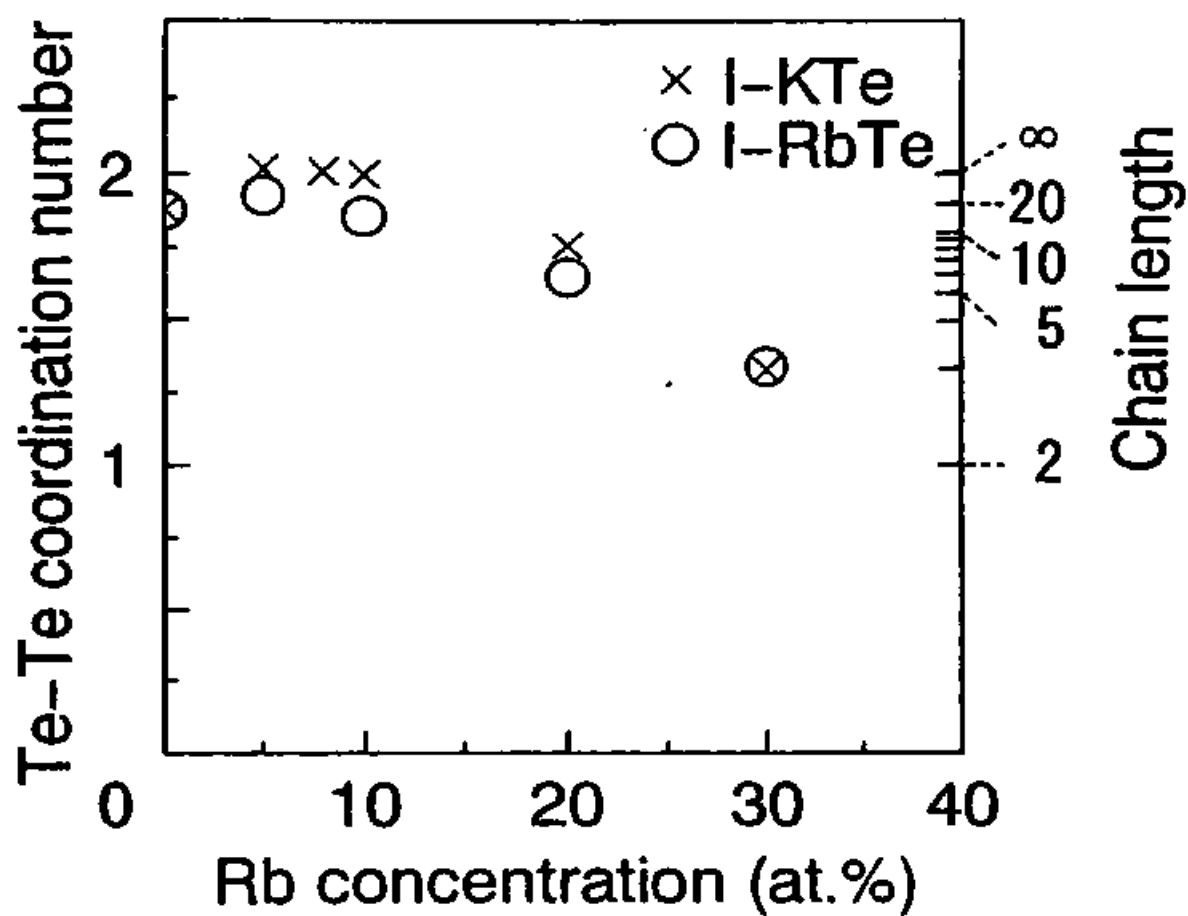


図4-6. 液体アルカリ-テルル混合系のEXAFSより求めたTe-Te配位数. K-Te系 (x), Rb-Te系 (o). 右縦軸の数字は, Teが鎖を形成していると仮定したときの平均鎖長を示している.

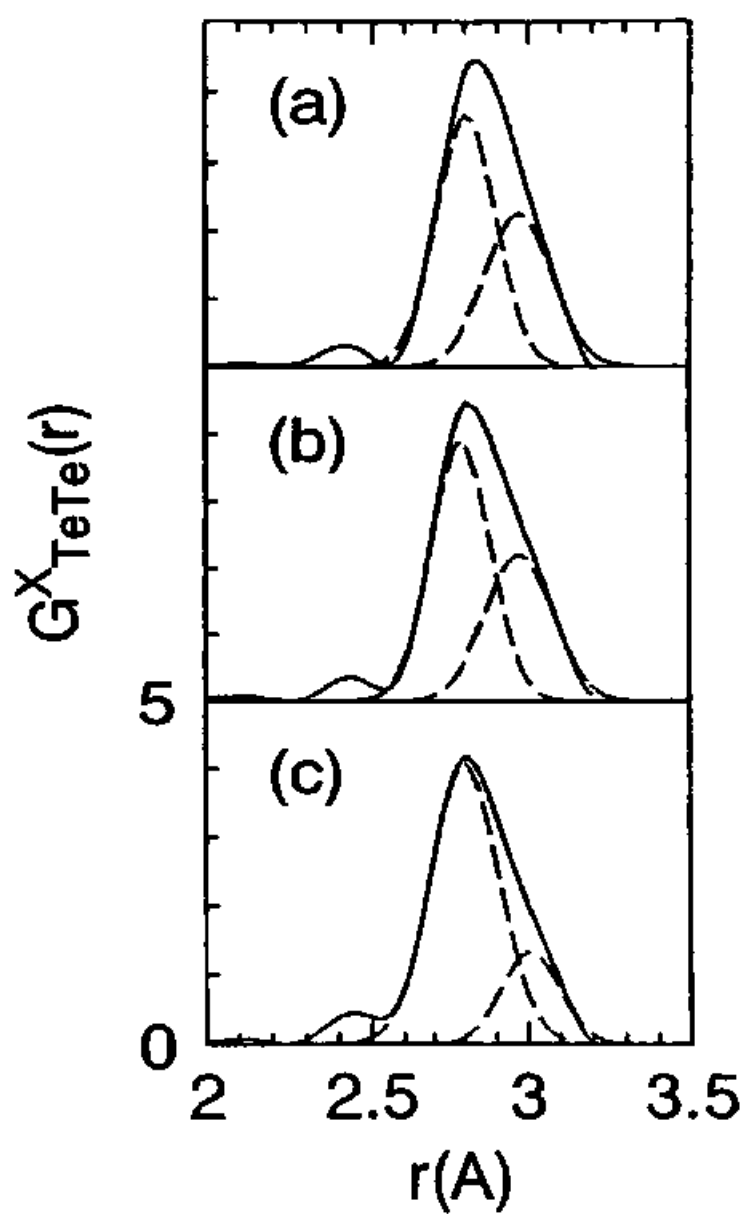


図4-7. 液体K-Te混合系のEXAFSから導出したTe-Te部分動径分布関数 $G^X_{\text{TeTe}}(r)$. 破線は $G^X_{\text{TeTe}}(r)$ をふたつの Gaussian 関数の和でフィットしたときのそれぞれの Gaussian curveを表す

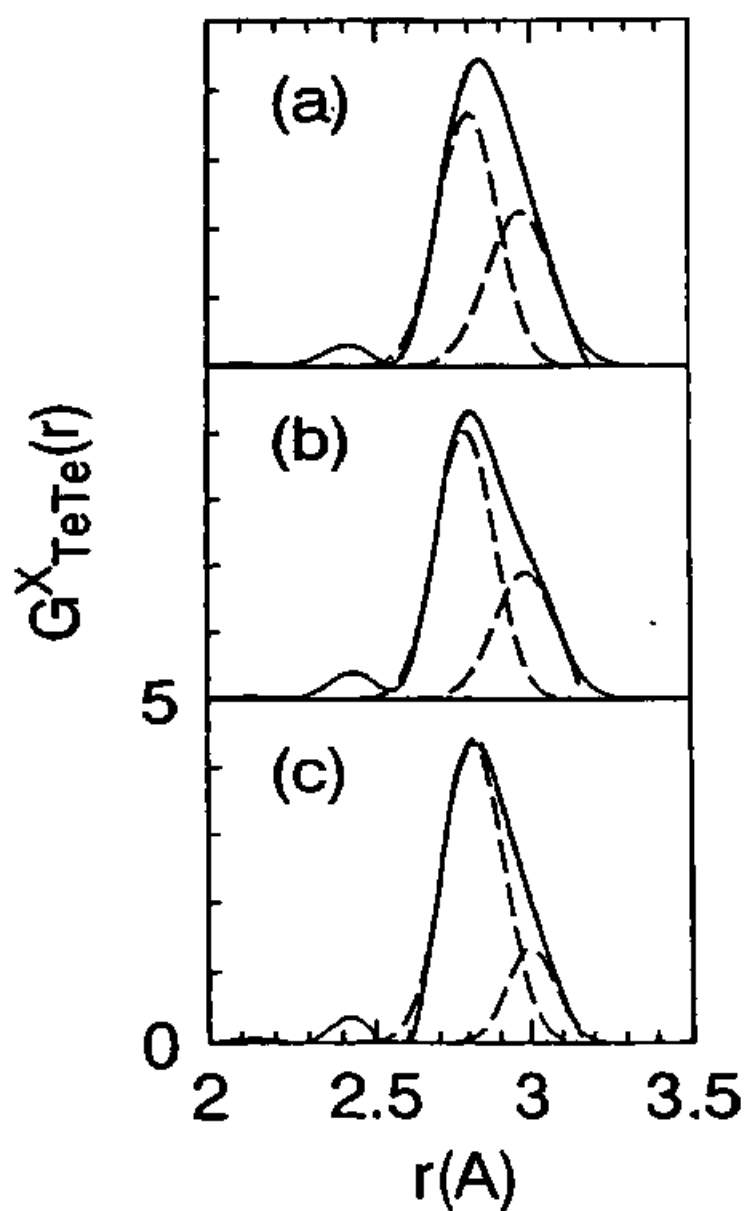


図4-8. 液体Rb-Te混合系のEXAFSから導出したTe-Te部分動径分布関数 $G^X_{\text{TeTe}}(r)$ 破線は $G^X_{\text{TeTe}}(r)$ をふたつの Gaussian 関数の和でフィットしたときのそれぞれの Gaussian curveを表す.

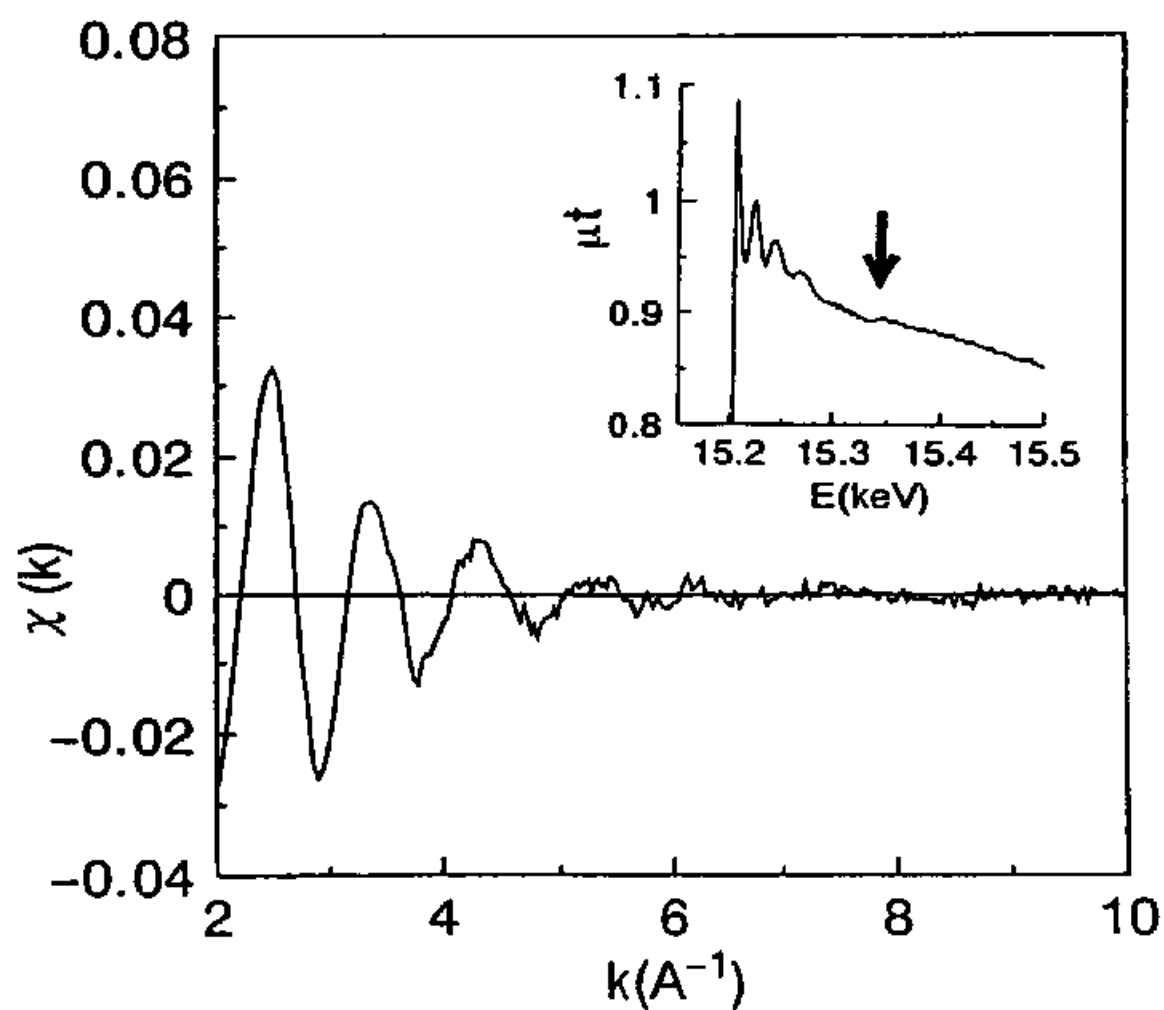


図4-9. 液体 $\text{Rb}_{20}\text{Te}_{80}$ の260℃におけるRb K-吸収端のEXAFS振動. 挿図はX線吸収スペクトル μt を表す. 矢印の位置15.34keVに、K殻s電子とともにM殻d電子も同時に励起される多電子励起(1s, 3d)による折れ曲りが見られる.

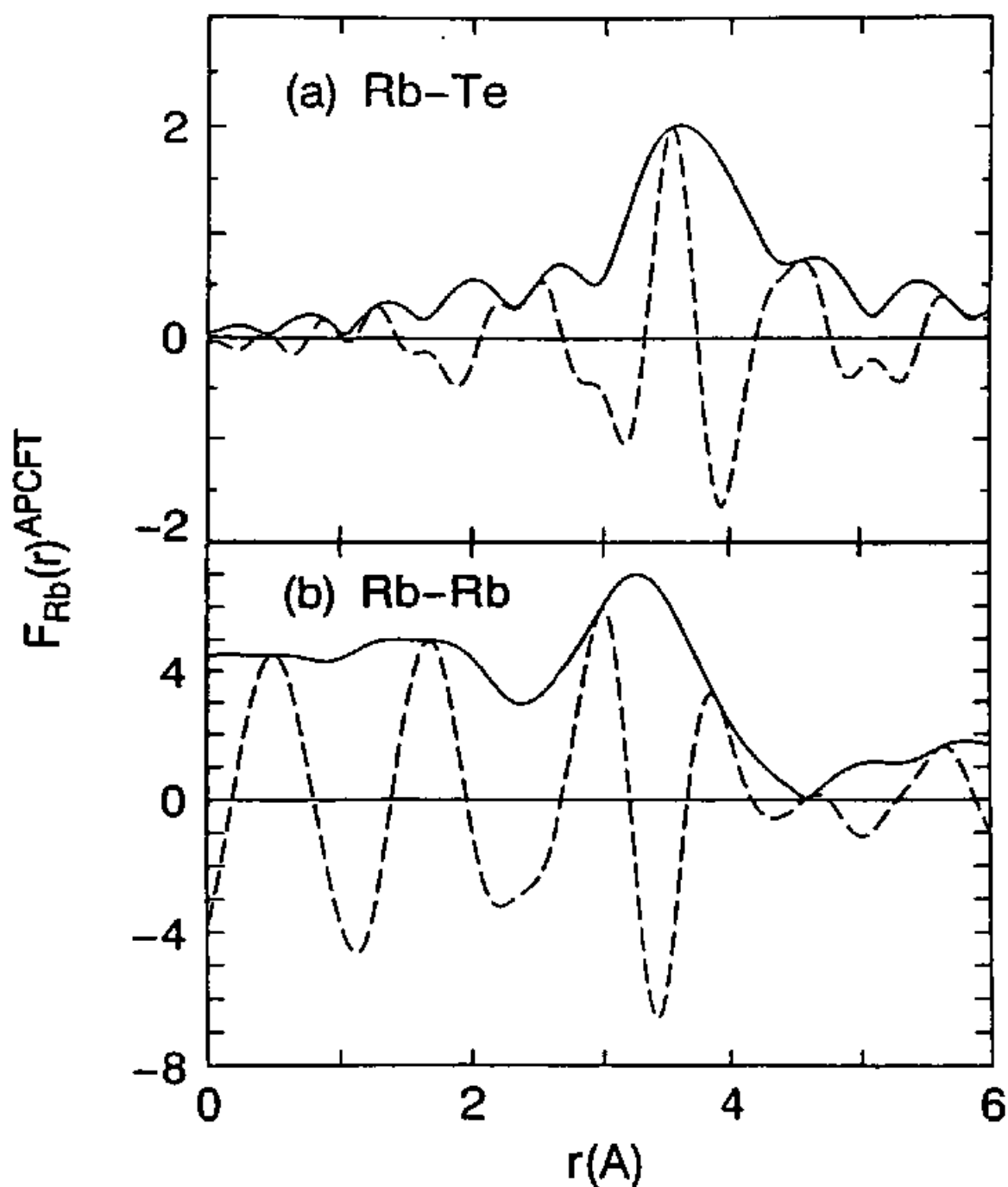


図4-10. 液体 $\text{Rb}_{20}\text{Te}_{80}$ の260℃におけるRb K-吸収端EXAFSのAPCFT (amplitude- and phase-corrected Fourier transform). (a)Rb原子の最近接にTe原子が配位していると仮定して、Teの後方散乱振幅と位相シフトでAPCFTを行った結果、(b)Rb原子の最近接にRb原子が配位していると仮定して、Rbの後方散乱振幅と位相シフトでAPCFTを行った結果。

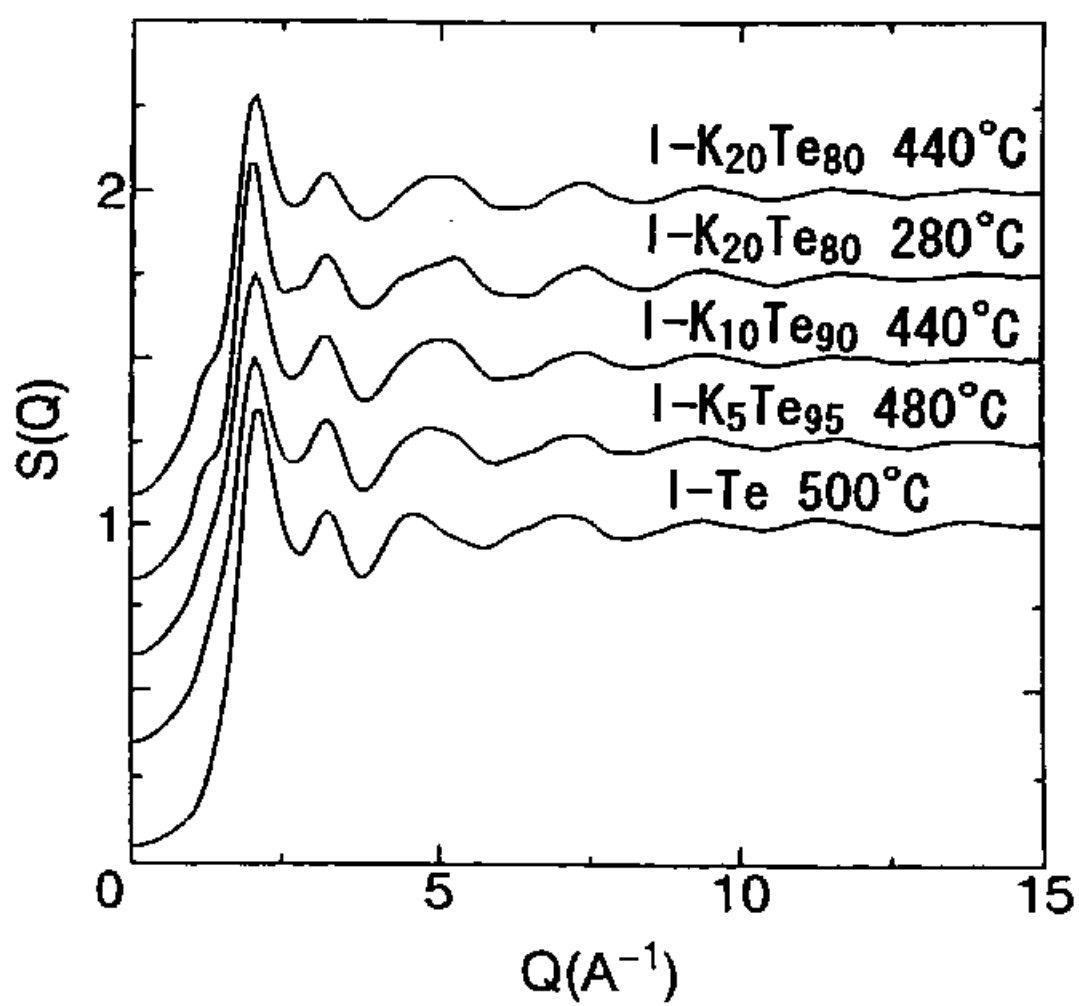


図4-11. 液体K-Te混合系の構造因子.

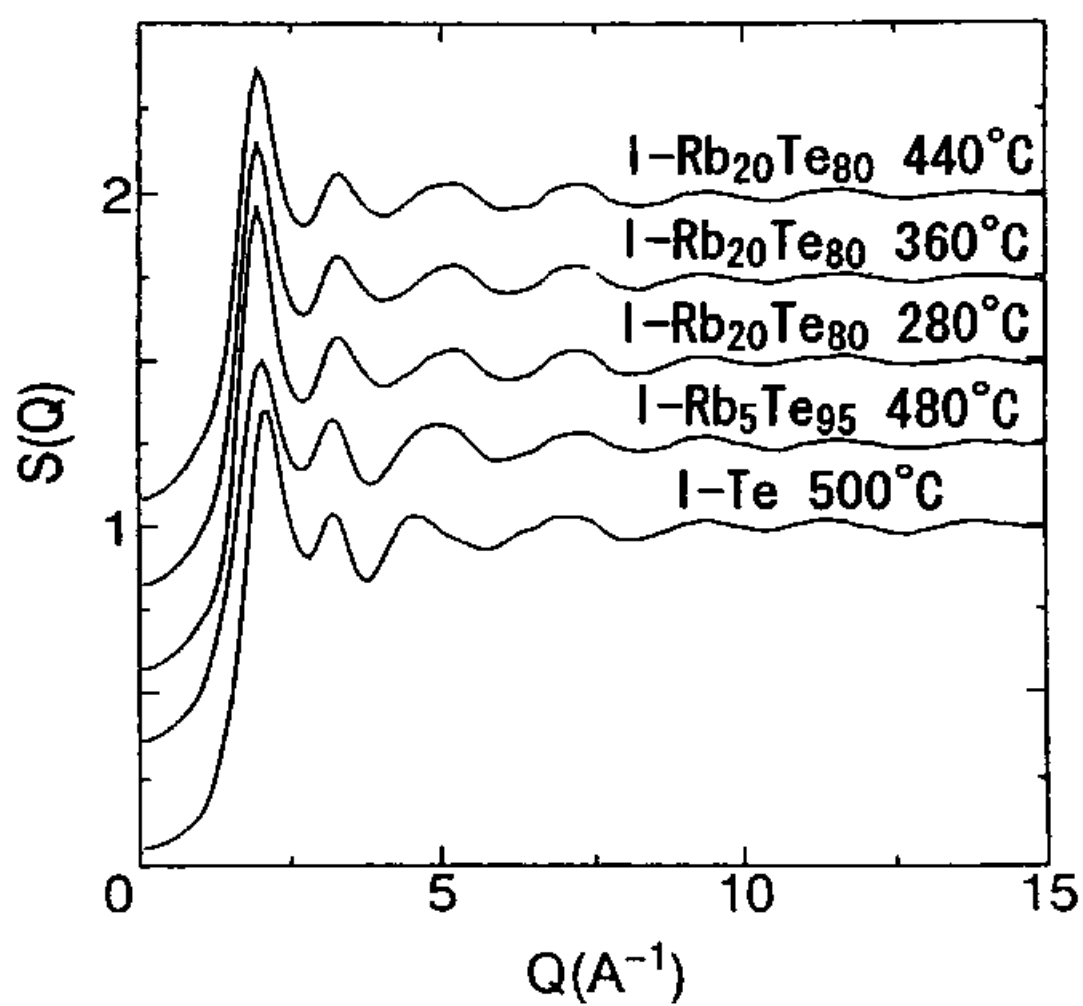


図4-12. 液体Rb-Te混合系の構造因子.

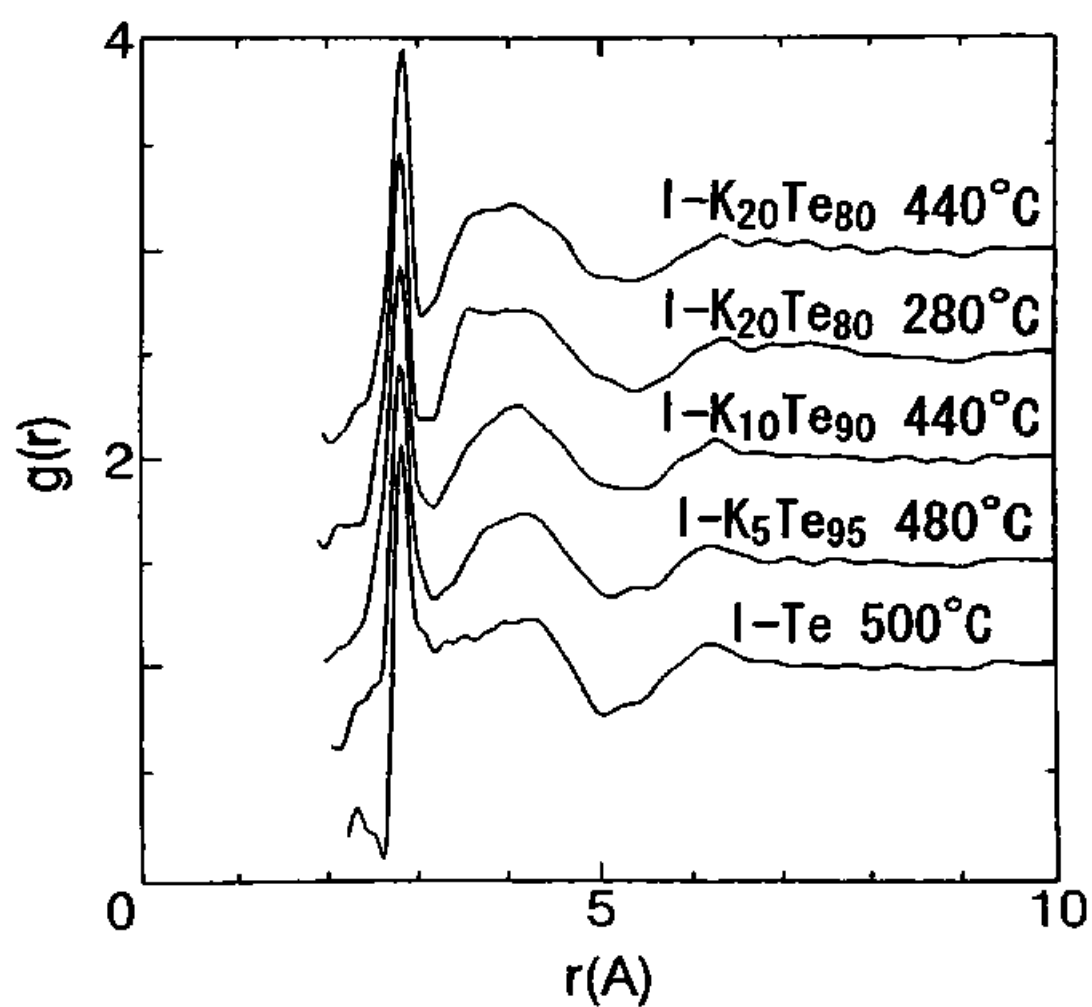


図4-13. 液体K-Te混合系の二体分布関数.

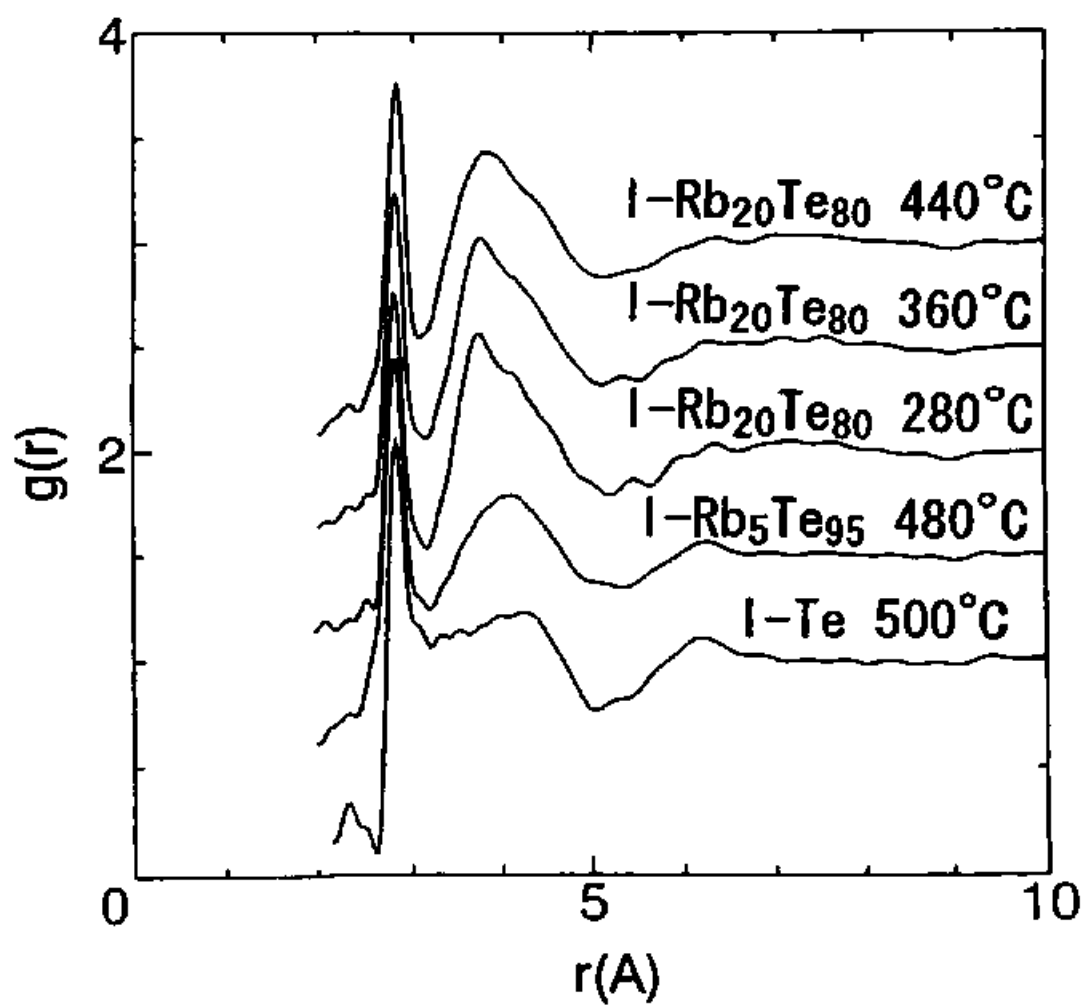


図4-14. 液体Rb-Te混合系の二体分布関数.

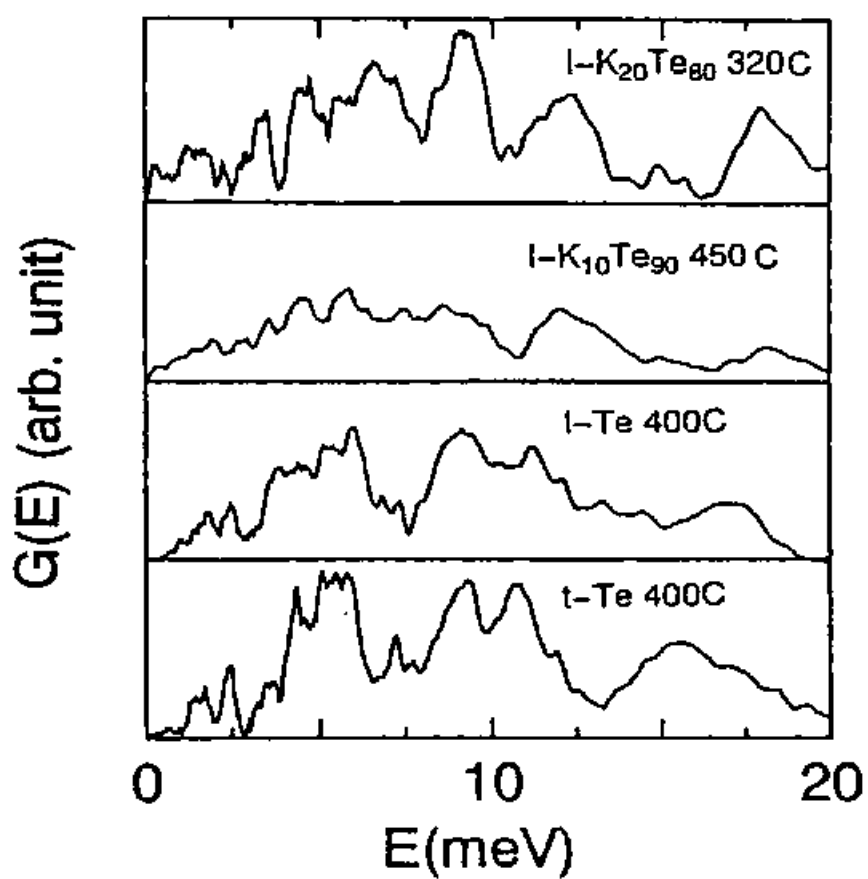


図4-15. 中性子非弾性散乱測定より得られた液体K-Te混合系の一般化された振動状態密度. (a)液体 $K_{20}Te_{80}$ 320℃, (b)液体 $K_{10}Te_{90}$ 440℃, (c)液体Te 400℃, (d)結晶Te(トリゴナル相) 400℃.

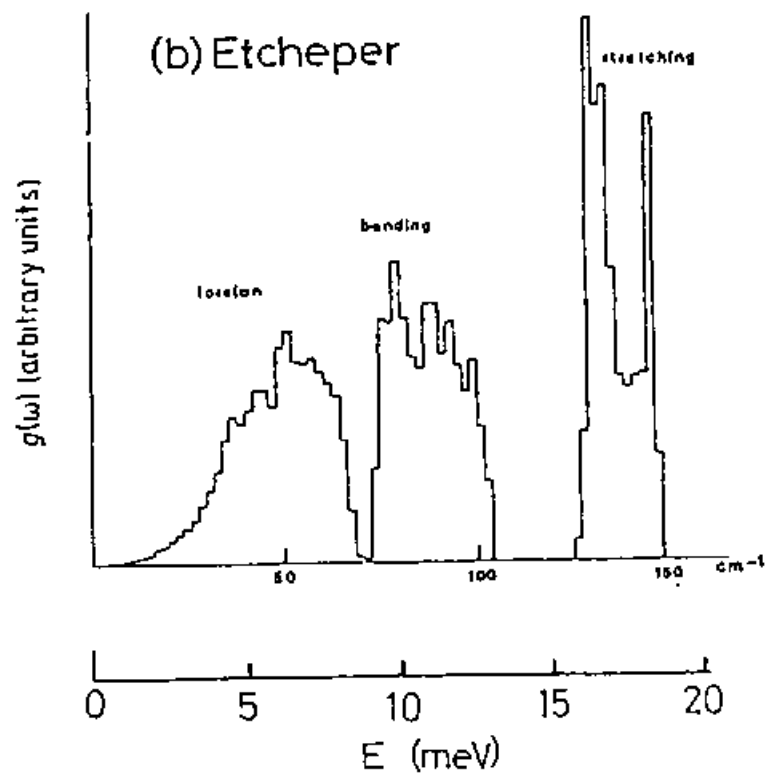
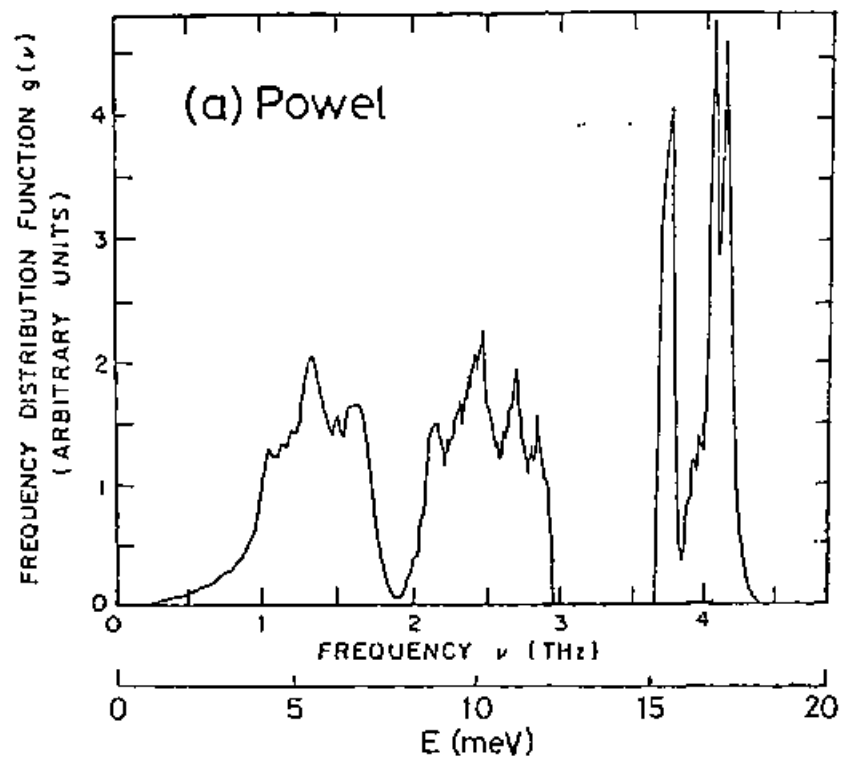


図4-16. 理論計算による結晶Teのフォノンの状態密度. (a)ref. P4, (b)ref. E3.

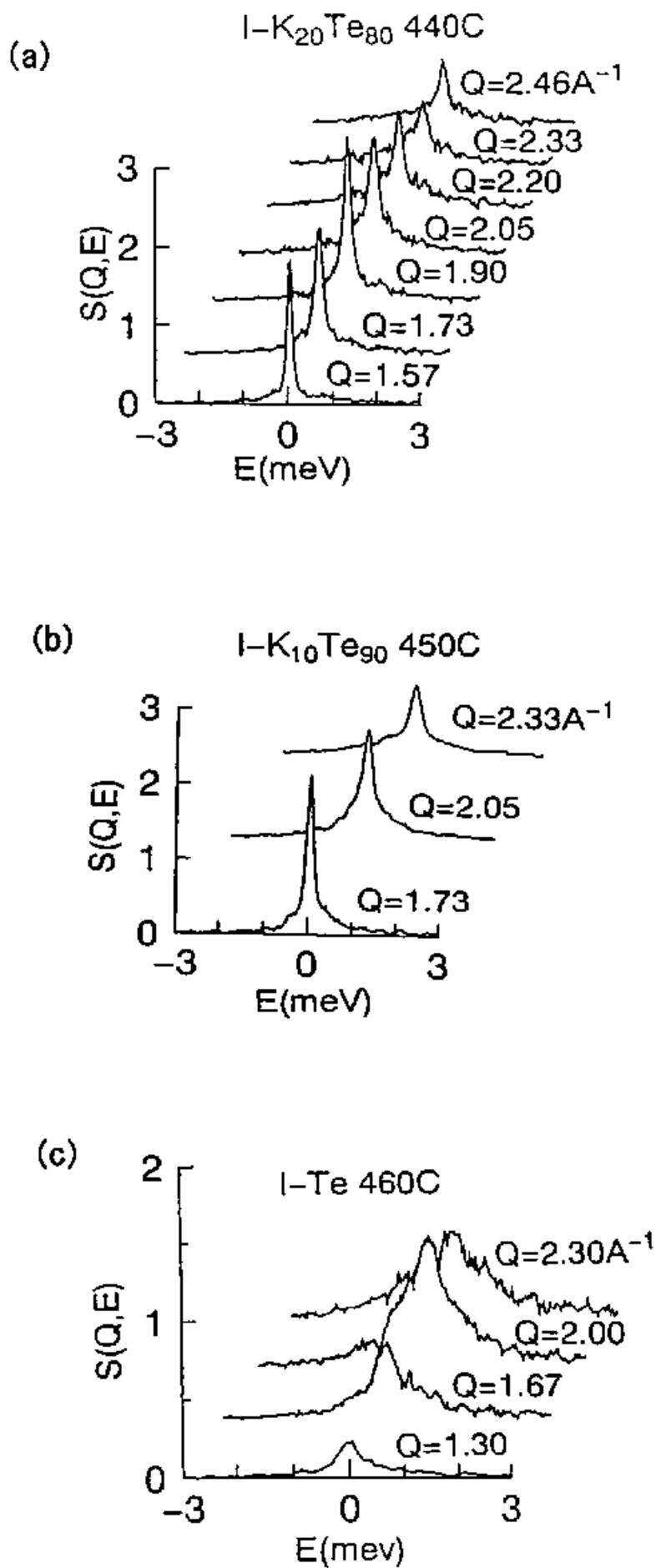


図4-17. 中性子準弾性散乱測定より得られた液体K-Te混合系の動的構造因子。(a)液体 $\text{K}_{20}\text{Te}_{80}$ 440°C, (b)液体 $\text{K}_{10}\text{Te}_{90}$ 450°C, (c)液体Te 460°C.

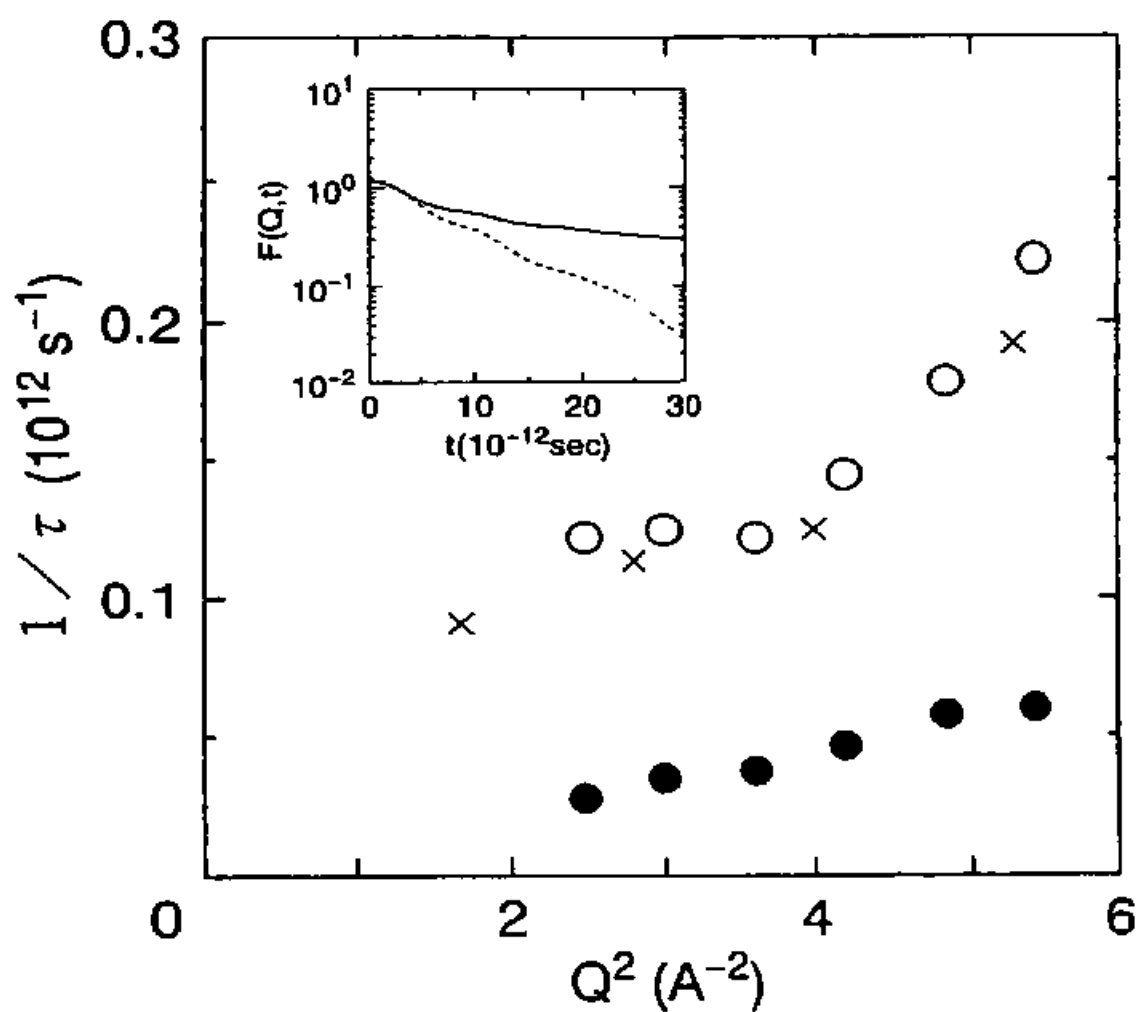


図4-18. 緩和時間の逆数の Q^2 に対するプロット、液体 $K_{20}Te_{80}$ 440°C(○;速い緩和, ●:遅い緩和), 液体Te 460°C(×). 挿図は中間散乱関数を示す 実線は液体 $K_{20}Te_{80}$ 440°Cの $F(Q=1.90, t)$, 破線は液体Te 460°Cの $F(Q=2.00, t)$.

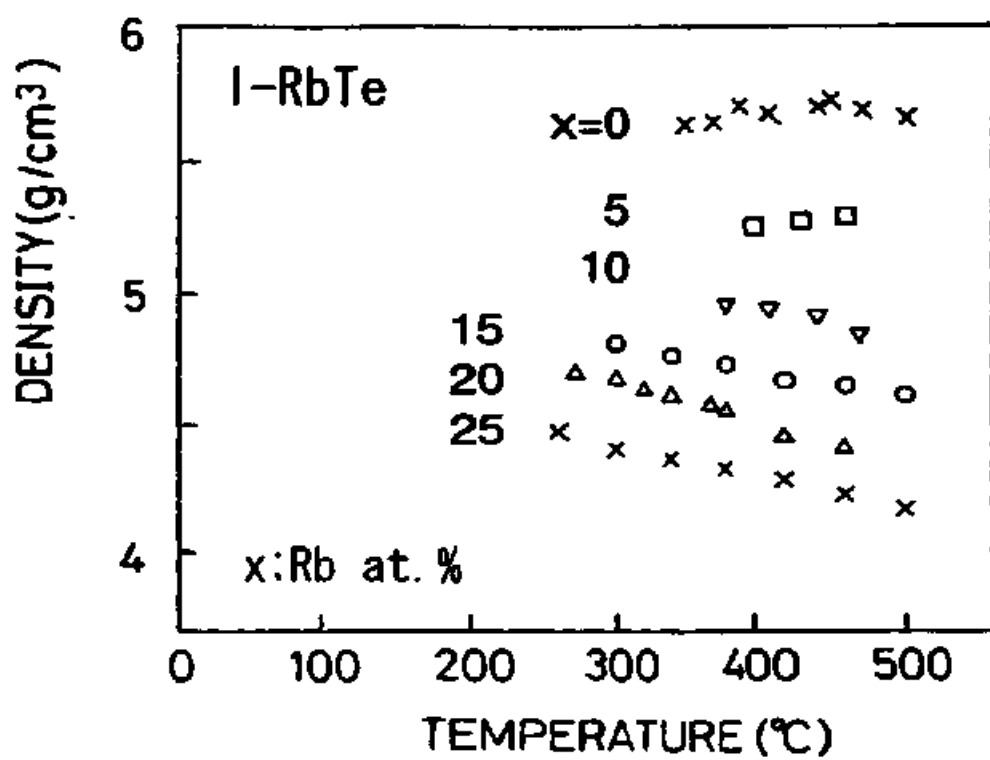


図4-19. 液体Rb-Te混合系の密度

5章 議論

液体Teは共有結合鎖から構成されるにもかかわらず、なぜ金属性を示すのか、このことをミクロな立場から解明することが本研究の主題の一つである。最近の我々の研究から、液体Teは短い鎖(3~10原子から成ると推定されている)の集合系であり、長・短2種類のボンドで構成されていることが明らかになった。すなわち短いボンドで強く結ばれた原子が長いボンドを介してまた短いボンドの原子と繋がるといった長短のボンドで構成された鎖の集団とみなすことができる。結合力の弱い長い鎖のサイトは熱的に切断されやすく、1配位中性欠陥を生ずる。また、鎖間距離の揺らぎ、結合角、とくに二面角の大きな揺らぎは鎖の切断・分岐に加えて種々の欠陥を生じる。これら欠陥の生成が電子状態に大きな影響を与えることは、Mott[W3]、Kastnerら[K7]によりアモルファスSeについて、Cutler[C3]、Warren[W4]により液体Se、Teについて議論されてきた。2電子共有結合が切れると鎖端のp-軌道に1電子空いた状態ができ、LP軌道の電子はその軌道へ移動し、次いで隣の原子のLP電子の移動を促す確率が増すであろう。このようなholeの移動効果、換言すればLP軌道にholeが生じ鎖端が負の電荷を帯びる状態の出現は、鎖長が短かければ顕著になると考えられる。このholeの出現は平面ジグザグ状の鎖形態の出現をもたらすとともに鎖を束状に集合させ、鎖間の荷電移動を容易に誘起することにより、エネルギー的に低い状態を実現する。これが液体Teの金属化の機構に関する我々のシナリオである。電子を放出し易いアルカリの添加はLP軌道の電子の鎖端への移動をブロックし、holeの生成を妨げるため、我々のモデルでは鎖間の荷電移動の頻度がかえって減少し、液体‘金属’テルルは液体‘半導体’テルルに転移するはずである。実際、液体テルルの電導度 σ は、添加アルカリ濃度が増加するとともに、急激に減少する。まずアルカリの添加により金属的性質を示す液体Teがどのような影響を受けるか電導度の振る舞いを考えて議論する。液体Na-Te系[K4]、液体K-Te系[F2]の文献値も含めて、450℃における液体アルカリ-テルル混合系の σ の組成依存性を図5-1に示す。液体Na-Te系は電導度の組成に対する減少が他の系よりもわずかに緩やかであるが、K-Te系、Rb-Te系、Cs-Te系については、アルカリの種類に寄らず同一の曲線上に乗るという際立った特徴を示す。400℃での $\log(\sigma)$ の $\beta = 1/k_B T$ に対する傾き $\frac{d \log(\sigma)}{d \beta}$

を図5-2に示す。これは混合系が半導体的挙動を示すと考え構造の温度変化は小さいとすれば電導度の活性化エネルギーを表している。10at%アルカリ以下の組成での電導度の温度変化を見ると単純ではなく(図4-1, 2参照)、大きな構造変化を伴っていると考えられるが、10at%~30at%の組成領域では $\log(\sigma)$ は $1/T$ に対しほぼ直線的で典型的な半導体的振舞いを示す。 $\frac{d\log(\sigma)}{d\beta}$ の値は約0.5eVでアルカリの種類に寄らず一

定である。電導度が添加するアルカリの種類に寄らず、ほぼ同じ組成依存性、温度依存性を示すことは液体Teの金属性を理解する上で興味深い。30at%を超える組成領域では $\frac{d\log(\sigma)}{d\beta}$ の値が徐々に減少して、40at%アルカリ以上の組成で約0.3eVとなる。

Fortnerら[F2]は液体K-Te系においてアルカリ濃度の高い領域では電場による電極への電荷移動が観測され、イオン性を示すことを報告している。

液体Teの金属的性質はその局所構造、長い共有結合の存在との間に強い因果関係がある。Tsuzukiら[T12]は融点以下に過冷却する過程で液体Teは金属から半導体へと転移し、このとき共有結合の中の長結合の割合が減少することを見出している。アルカリ金属が液体Teに添加されるとき、EXAFSより求めたTe-Te部分動径分布 $G^x(r)$ のピーク位置は約2.8Åで、液体Teの短い共有結合距離とほとんど変わらない。このことは、液体アルカリ-テルル混合系においても、Te-Te共有結合が保たれていることを示唆している。長・短2種類の結合が存在すると仮定して、 $G^x(r)$ を2つのガウシアン関数の和でフィッティングした結果(図4-7, 8の中の点線)から、図5-3に示すように長・短結合の割合が種々のアルカリ濃度について得られる。アルカリ濃度が増すとともに、長結合の割合が減少することが分かる。Te原子が鎖を構成していれば、EXAFSより得られた配位数をもとに平均鎖長が求められる(図4-6参照)。EXAFSより得られる配位数は10%~20%の誤差がつきまとうことを考慮して図を見る必要があるが、その組成変化は液体K-Te混合系と液体Rb-Te混合系の両系で、ほぼ同じ様な依存性を示している。アルカリ5at.%付近で一旦平均鎖長が液体Teより長くなる傾向が見られる。10~30at.%アルカリの半導体領域では、アルカリ濃度の増加に伴って鎖が切断されて短くなる。イオン性を示しはじめる30at.%アルカリの組成では平均的なTe鎖長がすでに3原子となっている。一方Rb K-吸収端におけるEXAFS解析から、Rb原子から3.6Åの位置を中心としてTeが4原子程度配位していることが分かっている。

る。

中性子回折によって得られた液体アルカリ-テルル混合系の $g(r)$ は、液体Teと違って、第一近接の配位殻が第二近接から比較的良く分離している。このことは、鎖間相関がアルカリ添加により弱くなったこと、Te-Te共有結合(2.8 Å)とアルカリ-Te間の原子間距離(K-Te混合系では3.6 Å、Rb-Te混合系では3.8 Å)の差が大きいことと関係している。アルカリ-テルル混合液体中でのテルル鎖の局所構造を第一近接を越えて議論するために、この中性子回折による $g(r)$ からTe-Te部分構造を見積もることを考える。電導度やEXAFSの解析結果から、液体テルルにおけるアルカリの添加効果がKとRbの間でほとんど変わらないという事実をもとに、K-Te混合系の局所構造とRb-Te混合系の局所構造がアルカリのイオンサイズ以外は同じであると仮定する。このときK-Te部分二体分布関数 $g_{K-Te}(r)$ とRb-Te部分二体分布関数 $g_{Rb-Te}(r)$ の間に、

$$g_{K-Te}(r) = g_{Rb-Te}(r + \Delta) \quad (5-1)$$

という関係式が成り立つ。ここで Δ はK⁺イオンとRb⁺イオンのイオン半径の差(~ 0.16 Å)である。表3-2に示した通り、全二体分布関数の中で、アルカリ-アルカリ相関からの寄与は無視できる。その結果、

$$g_K(r) = A_K \cdot g_{Te-Te}(r) + B_K \cdot g_{K-Te}(r) \quad (5-2)$$

$$g_{Rb}(r) = A_{Rb} \cdot g_{Te-Te}(r) + B_{Rb} \cdot g_{Rb-Te}(r)$$

$$A_i = \frac{c_{Te}^2 \cdot b_{Te}^2}{\sum_{j,j'} c_j c_{j'} b_j b_{j'}} \quad , \quad B_i = 1 - A_i \quad (5-3)$$

と表すことができる。(5-2)式を解いて、部分二体分布関数を得るための簡単な方法は、(5-1)に対して、

$$g_{K-Te}(r) = g_{Rb-Te}(r) + \frac{\partial g_{Rb-Te}(r)}{\partial r} \cdot \Delta \quad (5-4)$$

という近似を用いることである。(5-2)式と(5-4)式は逐次的に解くことが可能である。図5-4(a)に得られた部分二体分布関数 $g_{Te-Te}(r)$ が液体Teの $g(r)$ と比較されている。5at.%アルカリの組成ではこれまで述べてきたように金属から半導体への転移領域に当たりTe鎖の構造変化を伴っているので、(5-1)の仮定の妥当性が疑わしいが、 $g_{Te-Te}(r)$ の第一ピークは非対称性であり、Te-Te共有結合に大きな乱れが生じていると考えられる。アルカリ20at.%を含む液体Te合金の $g_{Te-Te}(r)$ の第1ピークはきわめて対称な形状をもつ。図5-4(b)は液体Rb₂₀Te₈₀に対して得られた部分二体分布関数

$g_{\text{Te-Te}}(r)$ と $g_{\text{Rb-Te}}(r)$ を示している。 $g_{\text{Te-Te}}(r)$ の第1ピークは2.8 Åに、第2ピークは4.1 Åに位置し、第1ピークと第2ピークの間の谷は、液体Teに比べて著しく深くなっている。液体 $\text{Rb}_{20}\text{Te}_{80}$ の $g_{\text{Te-Te}}(r)$ のピーク位置は、280℃の純粋Teの過冷却液体状態の分子内相関に近い(図1-26参照)。一方、 $g_{\text{Rb-Te}}(r)$ は3.7 Åに幅の広い分布を示す。配位数はピークの高r側の非対称性や第2近接の低r側の寄与をどのように見積もるかにより異なるがRbの周りにTeがほぼ4配位存在することが $g_{\text{Rb-Te}}(r)$ から得られる。これはRb K-吸収端におけるEXAFSの測定結果と矛盾しない。

以上の電導度、EXAFS、中性子回折の解析結果から、図5-5に示すように添加したアルカリはほぼ完全にイオン化され、幾つかのTe polyanion の鎖端と静電的に相互作用して、短いTe鎖を安定化する役割を果たしている。荷電はTe鎖間を通して運ばれると考えられる。アルカリの添加により、テルル鎖間の相互作用が弱まり、その結果アルカリ原子のサイトを生み出している。それに伴って、図4-19に見られる密度の減少が生じる。中性子非弾性散乱から得られる振動状態密度(図4-15)は、K添加によりTe-Te伸縮振動モードが高エネルギー変化サイドへシフトすることを示しており、鎖内相互作用が強まったことを示唆している。

液体Teの構造と電子状態の相関を monoclinic 高圧金属結晶相と対比して考察を加えよう。Shimoiら[S4]による高圧相のp-電子軌道配置のモデル(図1-2参照)では2電子 σ 結合と3電子 σ 結合がc軸方向に交互に現れ、ジグザグ鎖を形成する。a軸方向には3/4 filled のp-軌道の列ができ、この方向に金属性を示すことになる。また最近、 $\text{Te}_{40}\text{Se}_{60}$ の圧力誘起金属結晶相(m- $\text{Te}_{40}\text{Se}_{60}$)も金属化Teと同様 puckered layer から成る構造を有することが分かった[01]。この相の puckered layer はやはり鎖状分子から構成されているが、鎖に添って2電子 σ 結合の短いボンドと3電子 σ 結合の長いボンドが短-短-長の3回周期で現れる平面ジグザグ構造をもつ。この構造は基本的に高圧金属化Seの構造(図1-3)と同じである。p-軌道が隣接鎖間で重なり合うために、鎖間方向にブロードなバンドを生じ、電子の一部を鎖内3電子 σ 結合に供給して長結合を生み出す。このとき鎖間方向のバンドは2/3 filled となるので、鎖間方向に金属伝導を示す。

これら結晶高圧金属相の解析が提供する電導性出現の機構は鎖を構成する各原子のp-電子軌道上の電子密度分布の変化と密接に関係することを示唆する。p-電子軌

道間の荷電移動による3電子結合の生成とLP軌道に生じるholeは鎖間への荷電移動を容易にする。純粋液体Teの電導性も多かれ少なかれこのような機構、すなわち鎖の短縮による鎖端への荷電移動に関係すると考えられる。このモデルに基づいて、液体Teの電子状態を模式的に描くと図5-6(a)のようになる。鎖内のp-電子バンドは σ バンドとLPバンドから成る。フェルミレベルより上に σ^* バンドがある。長・短2種類の結合を反映して σ バンドは比較的幅の広い分布を示す。鎖間方向に向いているLP軌道は隣接鎖のLP軌道との重なり合いにより著しく幅の広いバンドを形成し、鎖内への電子供給により3電子結合を生ずるとともに、自らはpartially filled バンドとなる。金属性は鎖間方向のpartially filled p-電子バンドによる。中性子回折の結果は、アルカリの添加により液体Teの鎖間相互作用が弱くなることを示している。液体Teの鎖間方向の幅広いLPバンドが狭くなり、アルカリ原子から与えられた電子によって徐々に占められていく。この結果、図5-6(b)に示されるように、LPと σ^* バンドの間にギャップが現れ、金属から半導体への転移が起きると考えられる。

液体K-Te混合系において液体Teに比較して非常に遅い緩和が観測された。特に液体 $K_{10}Te_{90}$ と液体 $K_{20}Te_{80}$ において、密度揺らぎの緩和の仕方がほとんど同じであることは興味深い。混合系の様々な相互作用が存在する中でのダイナミクスなので、その解釈は非常に難しい。観測された2つの緩和を分子内及び分子間の密度緩和と考える(*脚注)と、次のように理解することができるかもしれない。K⁺イオンがTe鎖端への電荷移動によって、幾つかのTeの短い鎖を束縛する役割を果たしている(図5-5参照)。アルカリイオンは鎖の切断や熱的揺らぎに伴って周りの電荷分布が変化すると新しい安定位置へと移動する。Te鎖はマイナスに帯電した鎖端を突き合わせた状態になるので、再結合や鎖の移動によって再配置する。これが遅い緩和に相当する。また、速い緩和はTe鎖の長い結合が切断及び再結合を繰り返す過程と関係づけることが可能である。

(*脚注) 液体 S_2X_2 と Se_2X_2 (X=Cl or Br)の分子性液体において、速い緩和と遅い緩和が観測されている[YI]。これらの物質では結合したカルコゲン2原子をハロゲンが終端する分子構造をもつが、速い緩和は分子内のカルコゲン軸の周りのハロゲン原子の回転振動、遅い緩和は分子の拡散による分子間相関の緩和と考えられている。

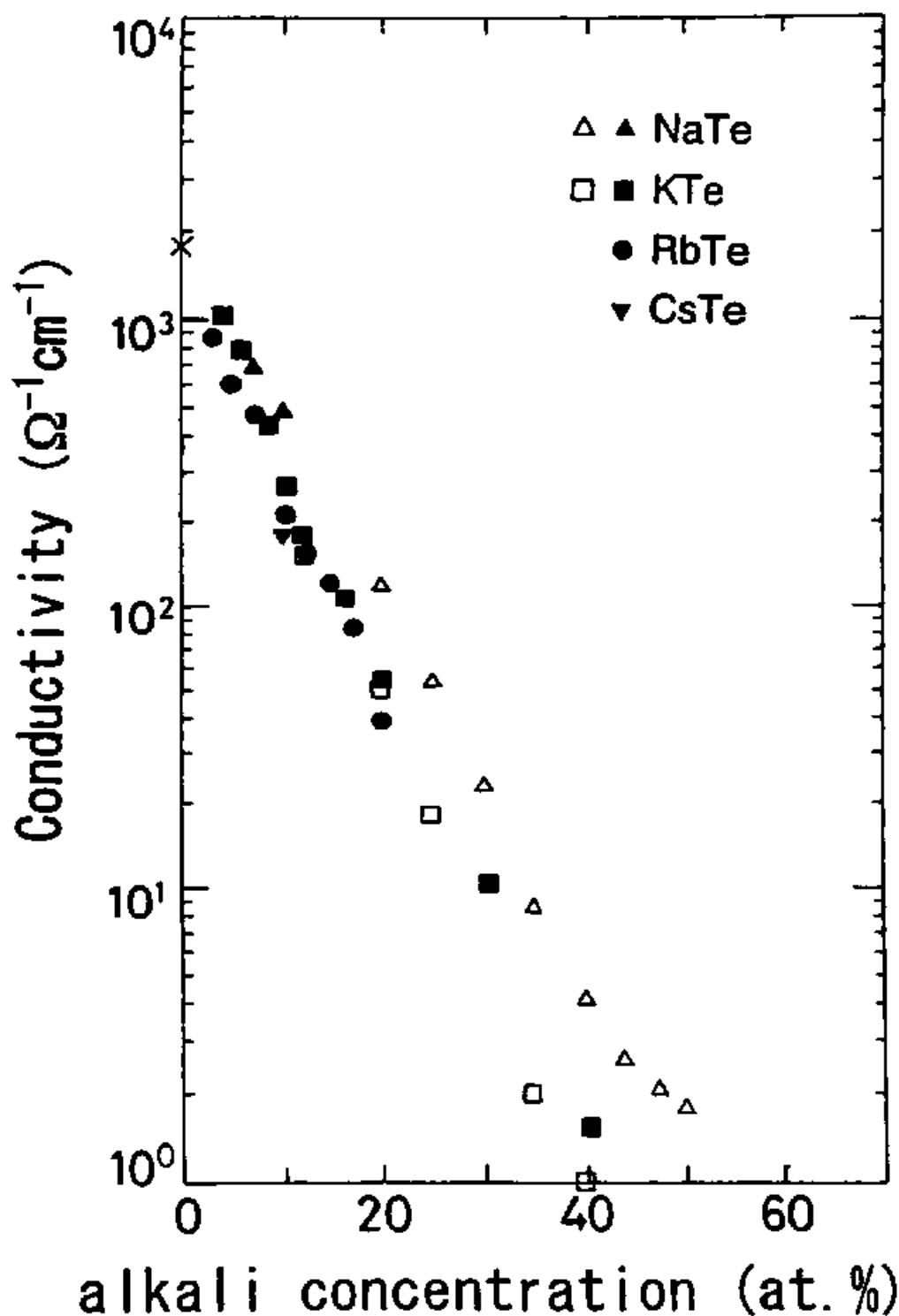


図5-1. 液体アルカリ-テルル混合系における電導度の見掛け上の活性化エネルギー、 $\left. \frac{d \log \sigma}{d(1/k_B T)} \right|_{T=400^\circ\text{C}}$ 。記号は液体Na-Te(▲)，液体K-Te(●)，液体Rb-Te(■)，液体Cs-Te(×)である。また、液体Na-Te(△)，液体K-Te(□)はそれぞれ[ref. K4]，[ref. F2]から引用された他の研究者のデータである。

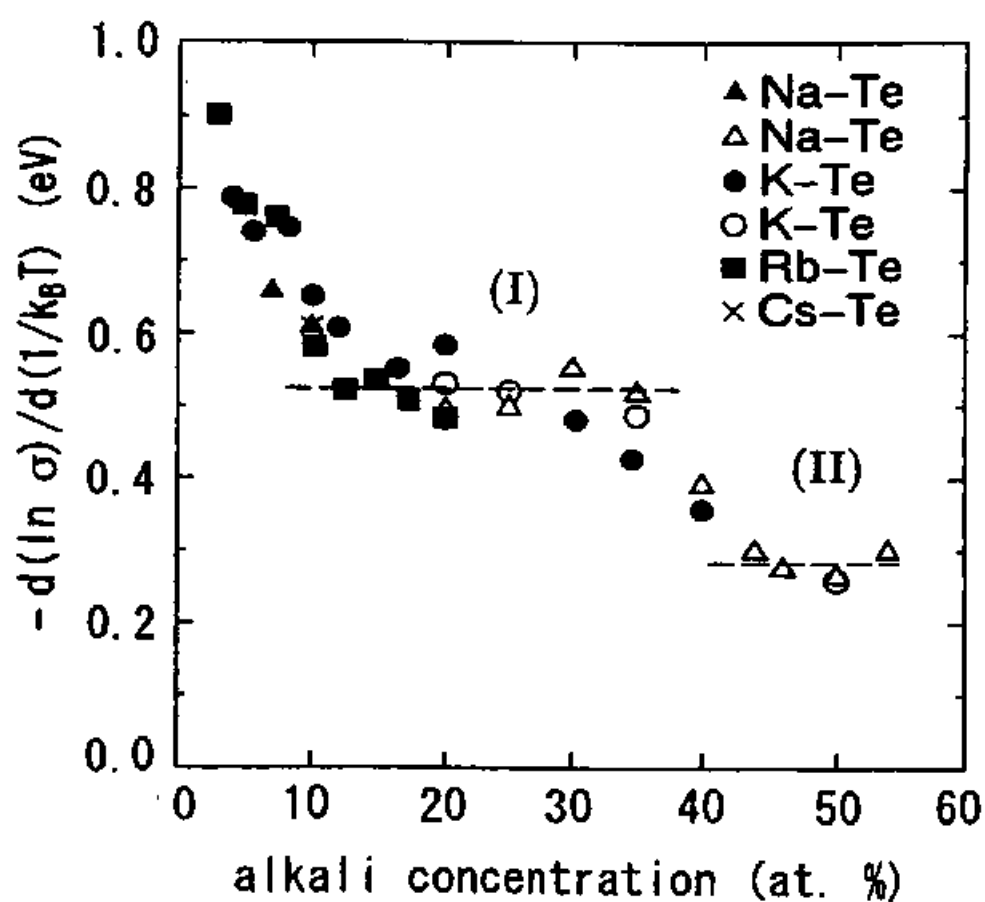


図5-2. 液体アルカリ-テルル混合系の450°Cにおける電導度. 液体Na-Te混合系(\blacktriangle), 液体K-Te混合系(\bullet), 液体Rb-Te混合系(\blacksquare), 液体Cs-Te混合系(\times). 他の研究者による測定データも含む (液体Na-Te混合系(\triangle)[ref. K4], 液体K-Te混合系(\circ)[ref. F2])

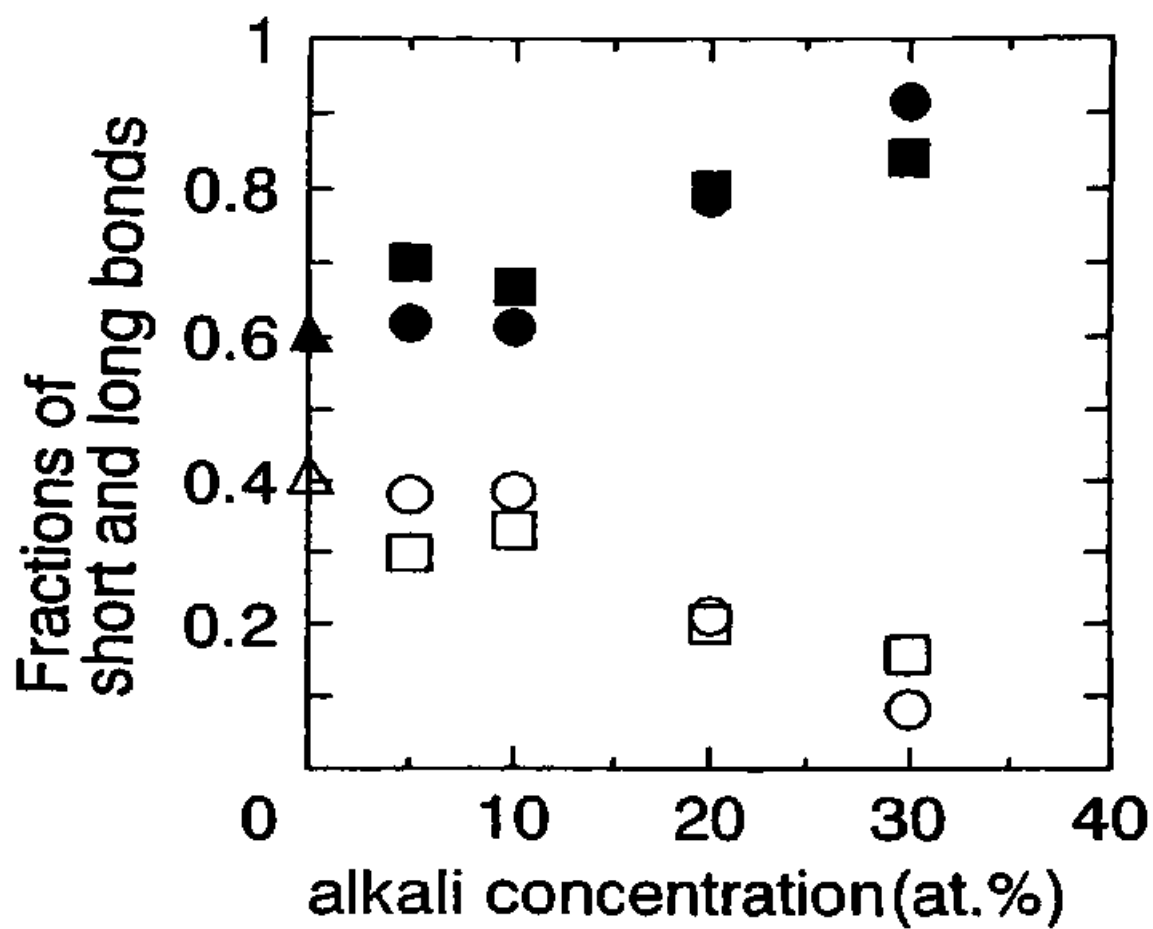


図5-3. EXAFS解析から得られた長・短2種類のTe-Te共有結合の割合. 液体K-Te(●:短結合, ○:長結合), 液体Rb-Te(■:短結合, □:長結合), 液体Te(▲:短結合, △:長結合).

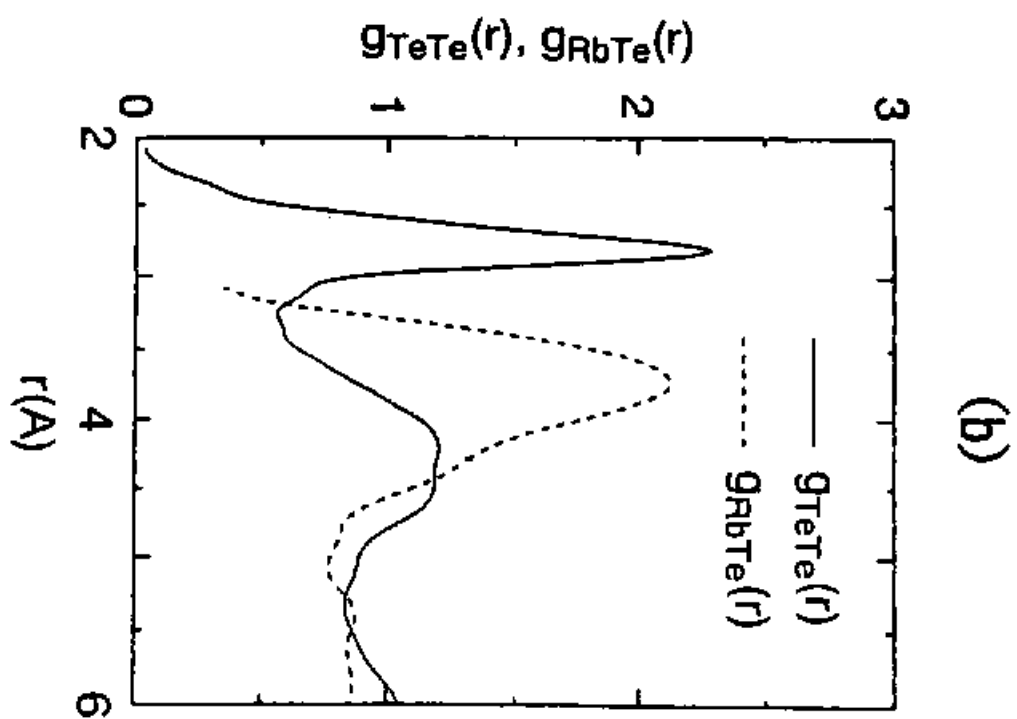
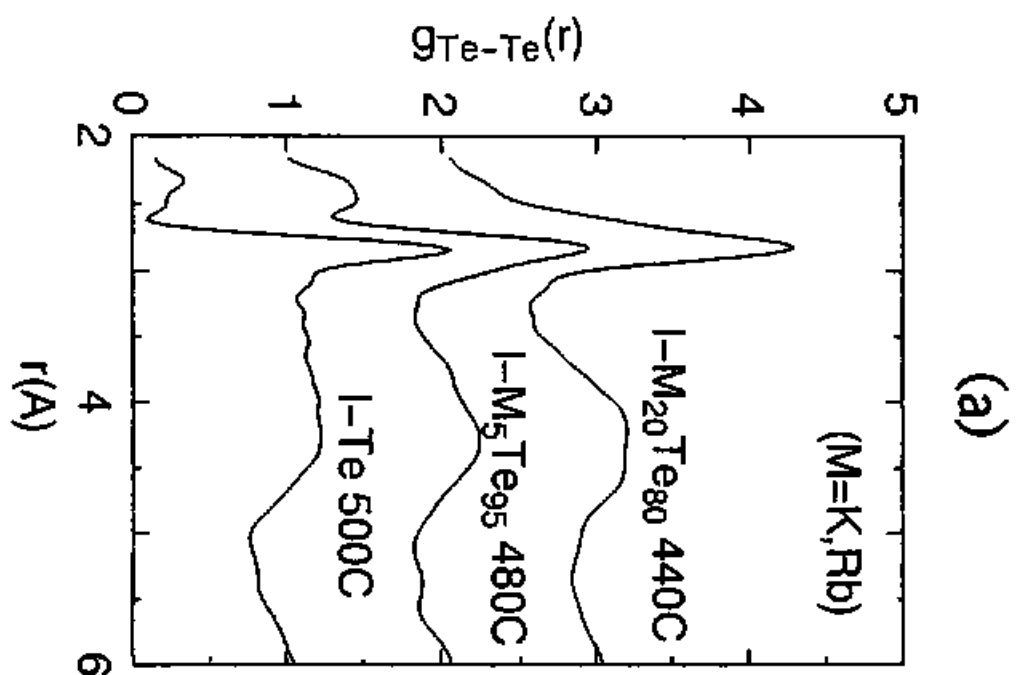


図5-4. (a)中性子回折の解析より得られた液体Rb-Te混合系のTe-Te部分二体分布関数.
(b)液体Rb₂₀Te₈₀の440℃の部分二体分布関数. 実線: Te-Te相関. 破線: Rb-Te相関.

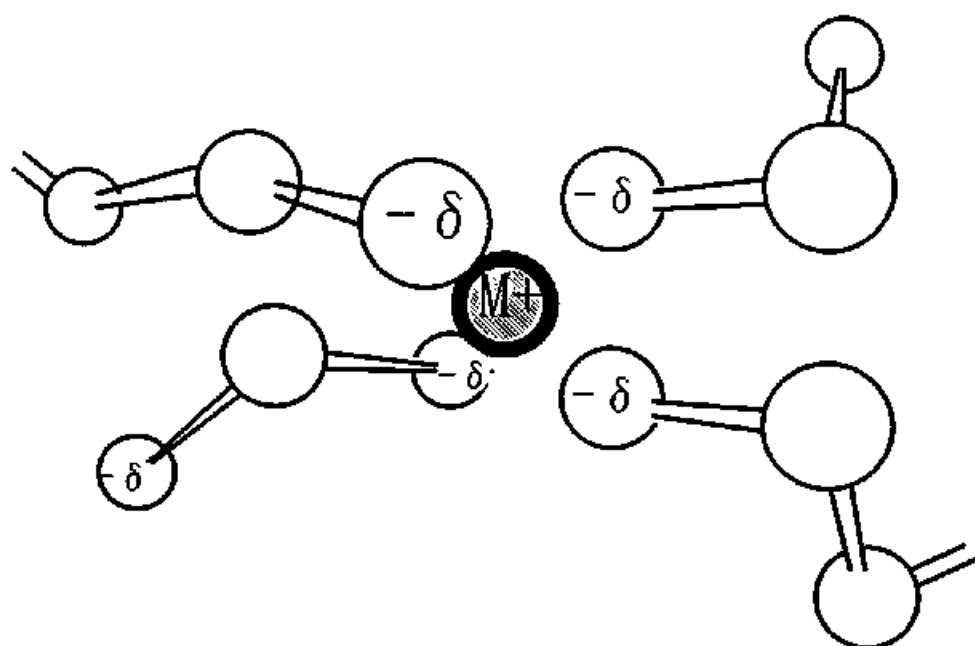


図5-5. 半導体の組成領域における液体アルカリ-テルル混合系の構造モデル。M⁺はアルカリイオンを表す。

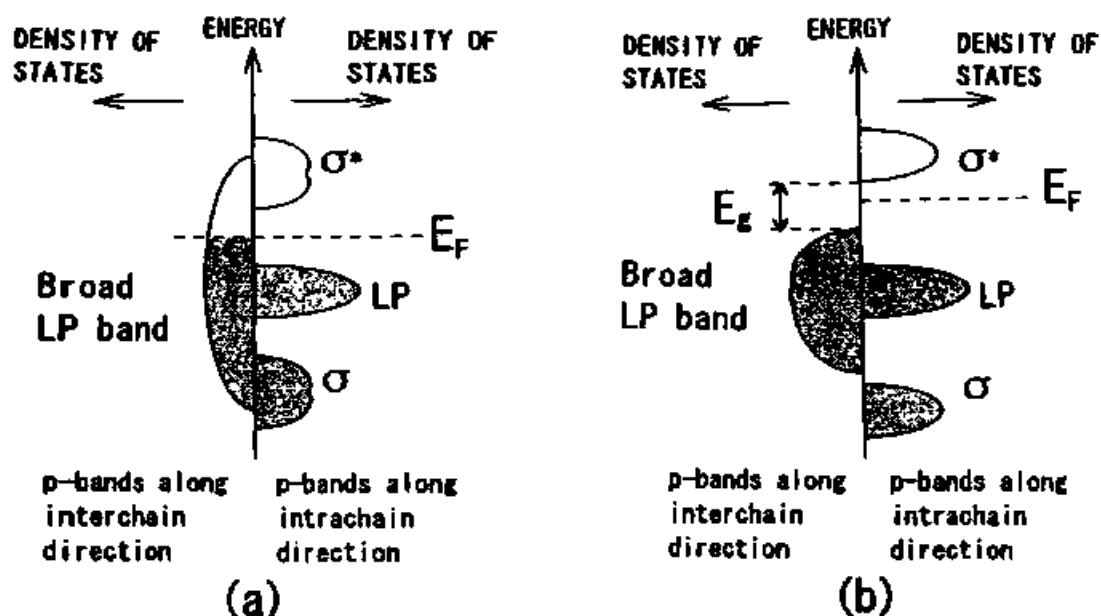


図5-6. 液体アルカリ-テルル混合系の金属-半導体転移に関するモデル。図(a)は液体Teの電子の状態密度の模式的な描像である。鎖間方向を向いた孤立電子対(LP)によるバンドが図の左側に、鎖の方向に添ったp-電子のバンドが図の右側に描かれている。図(b)は液体アルカリ-テルル混合系の電子状態密度を示す。液体Teにアルカリを加えると、鎖間方向のLPバンドのエネルギー幅が狭くなるとともに、鎖内に添った σ バンドと σ^* バンドの間のエネルギー差が大きくなり、結果としてLPと σ^* バンド間にギャップが現れる。

ま と め

カリウム及びルビジウムを含む系を中心に液体アルカリ-テルル混合系の電導度、密度、EXAFS、中性子回折、中性子非弾性散乱、中性子準弾性散乱の各測定を行ない、その電子状態及び静的・動的構造を調べた。その結果以下のことが明らかになった。

a) アルカリ添加により液体テルルは金属から半導体へ転移する。半導体の組成領域における電導度の値やその活性化エネルギーは添加するアルカリの種類にほとんど依存しない。

b) テルル鎖はアルカリ添加に際しても維持されているが、液体テルルに存在する長い共有結合の数が減少する。平均鎖長は半導体領域ではアルカリ濃度が増えるとともに短くなる。このようなテルル鎖の局所構造の変化は液体K-Teと液体Rb-Te両混合系に共通した特徴である。アルカリは約4個のテルル原子に取り囲まれている。

c) 液体K-Te混合系において鎖内のTe-Te伸縮振動モードが液体テルルに比べて高エネルギーシフト側に移動する。このことは、K添加に伴って鎖内相互作用が強くなることを示している。

d) 液体アルカリ-テルル混合系の密度揺らぎの緩和現象として、液体テルルと同程度の緩和時間をもつモードに加えて、著しく長い時間スケールをもつ緩和が観測された。

液体テルルの金属性は、熱的揺らぎによるテルル鎖長の短縮と鎖端への荷電移動に起因する。荷電移動は鎖を構成する各原子のp-軌道上の電子密度分布を変え、p-軌道上にholeを生成する。その結果隣接鎖間を荷電が頻繁に移動する。

液体テルルに添加したアルカリは完全にイオン化してテルル鎖端に電子を供給することにより、LP電子の鎖端への移動をブロックしholeの生成を妨げる。従って鎖間の荷電移動は抑制され、金属から半導体への転移が起きる。アルカリは負の電荷をもつ鎖端のテルル原子数個に弱く束縛される。このアルカリとテルル鎖端の静電的な引力は、熱的な揺らぎを抑え短いテルル鎖を安定化する役割を果たす。液体テルルとほぼ同じ緩和時間をもつ速い密度揺らぎの緩和モードは長いTe-Te共有結合の切断・再結合に関係すると考えられ、遅い緩和モードはアルカリイオンの拡散により引き起こされるテルル鎖端の再配置によると考えられる。

謝 辞

液体アルカリ－テルル混合系の電子状態と静的・動的構造という興味深い研究テーマについて、長年にわたり御指導いただきました遠藤裕久名誉教授に心より感謝いたします。八尾誠助教授には本論文をまとめるにあたり様々な議論をして頂きました。五十棲泰人教授、伊藤真博士、戸崎充男博士にはRI線源を用いた密度測定に関して御指導頂きました。三沢正勝教授、山口敏男教授には中性子回折実験でお世話になりました。武田信一教授、乾雅祝助教授、丸山健二助教授には中性子回折実験について助言を頂きました。柴田薫博士、加美山隆助教授には中性子非弾性・準弾性散乱実験に関して御協力頂きました。山本逸郎助教授、都築拓也博士、志賀孝広氏にはEXAFSや中性子散乱の実験を手伝っていただきました。その他、遠藤研究室、八尾研究室の方々にも協力していただきました。以上の方々に心より感謝いたします。

参考文献

- A1) K. Aoki, O. Shimomura and S. Minomura; J. Phys. Soc. Jpn. **48** (1980) 551.
- B1) I. A. Blech and B. L. Averbach; Phys. Rev. **137** (1965) 1113.
- B2) P. Böttcher; J. Less-Common Metals **70** (1980) 263.
- B3) G. Bunker; Nucl. Instrum. Methods, **207** (1983) 437.
- B4) C. Bichara, J. -Y. Paty and J. -P. Gaspard; Phys. Rev. **B53** (1996) 1.
- B5) P. Böttcher and U. Kretschmann; J. Less-Common Metals **95** (1983) 81.
- B6) R. Bellissent; Nucl. Instr. and Meth. **199** (1982) 289.
- B7) R. Bellissent and G. Tourand; J. Non-Cryst. Solids **35&36** (1980) 1221.
- B8) M. Bee; *Quasielastic Neutron Scattering* (Adam Hilger, Philadelphia, 1988).
- B9) L. Brillouin; *Science and Information Theory* 2nd Ed. (Academic, 1962).
- C1) B. Cabane and J. Friedel; J. Phys. (Paris) **32** (1971) 73.
- C2) E. D. Crozier, J. J. Rehr and R. Ingalls; *X-Ray Absorption* ed. D. C. Koningsberger and R. Prins (Wiley, New York, 1988) p. 403.
- C3) M. Cutler; *Liquid Semiconductor* (Academic Press, New York, 1977).
- C4) E. D. Crozier and A. J. Seary; Can. J. Phys. **58** (1980) 1388.
- E1) J. E. Enderby and A. C. Barnes; Rep. Prog. Phys. **53** (1990) 85.
- E2) H. Endo, T. Tsuzuki, M. Yao, Y. Kawakita, K. Shibata, T. Kamiyama, M. Misawa and K. Suzuki; J. Phys. Soc. Jpn. **63** (1994) 3200.
- E3) J. Etchepare, P. Kaplan and M. Merian; *Lattice Dynamics* ed. by M. Balkanski, (Flammarion, Paris 1978) p. 60.
- E4) J. E. Enderby and M. Gay; J. Non-Cryst. Solids **35&36** (1980) 1269.
- E5) H. Endo, H. Hoshino, R. W. Schmutzler and F. Hensel; *Proc. 3rd. Int. Conf. Liquid Metals, Bristol, 1976*, Inst. Phys. Conf. Ser. **30** (1977) 412.
- F1) J. Fortner, M.-L. Saboungi and J. E. Enderby; Phys. Rev. Lett. **69** (1992) 1415.
- F2) J. Fortner, M.-L. Saboungi and J. E. Enderby; Phil. Mag. Lett. **68** (1993) 85.
- F3) J. Fortner and M.-L. Saboungi; Europhys. Lett. **22** (1993) 359.
- F4) T. Fukunaga, M. Misawa, Fujikawa and S. Satoh; KENS report-IX (1993) 16.
- F5) H. Fukutome; Prog. Theor. Phys. **71** (1984) 1.

- F6) R. Fischer, R. W. Schmutzler and F. Hensel; *J. Non-Cryst. Solids* **35&36** (1980) 1295.
- G1) P. Grosse; *Springer Tracts in Modern Physics* (review), *Ergebn. der Exakt. Naturwiss.* (Springer Verlag, 1969).
- G2) F. Gompf, H. Lau, W. Reichardt and J. Salgado; *Inelastic Scattering of Neutron* (IAEA, Vienna, 1972) p.137.
- G3) D. M. Gardner and G. K. Fraenkel; *J. Am. Chem. Soc.* **78** (1956) 3279.
- G4) M. B. Gitis and I. G. Mikhailov; *Sov. Phys. Acoust.* **12** (1966) 14.
- H1) W. Hoyer, H. Neumann and N. Wobst; *Z. Naturforsch.* **479** (1992) 833.
- H2) W. Hoyer, E. Thomas and M. Wobst; *Z. Naturforsch.* **309** (1975) 1655.
- H3) I. Hawker, R. A. Howe and J. Enderby; *Int. Conf. Electronic and Magnetic Properties of Liquid Metals* (ed. J. Keller 1978) 262.
- I1) K. Inoue, K. Kanaya, Y. Kiyanagi, K. Shibata, K. Kaji, S. Ikeda, H. Iwasa and Y. Izumi; *Nucl. Instrum. Methods* **A327** (1993) 433.
- I2) H. Ikemoto, I. Yamamoto, M. Yao and H. Endo; *J. Phys. Soc. Jpn.* **63** (1994) 1611.
- I3) K. Inoue, Y. Ishikawa, N. Watanabe, K. Kaji, Y. Kiyanagi, H. Iwasa and M. Hohgi; *Nucl. Instr. and Meth.* **A238** (1985) 401.
- K1) F. Kakinuma, H. Tanabe, S. Ohno, F. Itoh and K. Suzuki; *J. Phys. Soc. Jpn.* **49** (1980) 1034.
- K2) Y. Kawakita, M. Yao, H. Endo and J. Dong; to be published in *J. Non-Cryst. Solids* (1996).
- K3) Y. Kobayashi, M. Isawa, Y. Hori and H. Kitamura; *Photon Factory Activity Report* **9** (1991) R-3.
- K4) C. A. Kraus and S. W. Glaso; *J. Chem. Phys.* **33** (1929) 984.
- K5) R. Kubo; *J. Phys. Soc. Jpn.* **17** (1962) 1100.
- K6) B. A. Kotov, N. M. Okuneva and A. L. Shakh-Budagov; *Sov. Phys. -Solid State* **9** (1968) 2011.
- K7) M. Kastner, D. Adler and H. Fritzsche; *Phys. Rev. Lett.* **37** (1976) 1504.
- L1) P. A. Lee and G. Beni; *Phys. Rev.* **B15** (1977) 2862.
- M1) A. Menelle, R. Bellissent and A.M. Flank; *Physica* **B156&157** (1989) 174.

- M2) M. Misawa; *J. Phys.; Condens. Matter* **4** (1992) 9491.
- M3) N. F. Mott and E. A. Davis; *Electronic Processes in Non-Crystalline Materials* 2nd Ed. (Clarendon Oxford, 1979)
- M4) A. G. McKale, B. W. Veal, A. P. Paulikas, S. -K. Chan and G. S. Knapp; *J. Am. Chem. Soc.* **111** (1988) 3763.
- M5) J. R. Magaña and J. S. Lannin; *Phys. Rev.* **B29** (1984) 5663.
- M6) M. Misawa; *J. Chem. Phys.* **91** (1989) 2575.
- M7) M. Misawa and K. Suzuki; *J. Phys. Soc. Jpn.* **44** (1978) 1612.
- N1) M. Nomura and A. Koyama; *Photon Factory Activity Report* **7** (1989) 87.
- N2) V. T. Nyuyen, M. Gay, J. E. Enderby, R. J. Newport and R. A. Howe; *J. Phys. C: Solid State Phys.* **15** (1982) 4627.
- N3) M. Nomura; *KEK Report*, 85-7 (1985).
- O1) H. Ohmasa, I. Yamamoto, M. Yao and H. Endo; *J. Phys. Soc. Jpn.* **64** (1995) 4766.
- O2) S. Ohno and F. Kakinuma; *J. Phys. Soc. Jpn.* **56** (1987) 283.
- P1) H. H. Paalman and C. J. Pings; *J. Appl. Phys.* **33** (1962) 2635.
- P2) J. C. Perron; *Adv. Phys.* **16** (1967) 657.
- P3) A. Petric, A. D. Pelton and M.-L. Saboungi; *J. Chem. Phys.* **89** (1988) 5070.
- P4) B. M. Powell and P. Martel; *J. Phys. Chem. Solids* **36** (1975) 1287.
- P5) P. F. Poncet; *ILL Internal Report* (1977) 77P015S.
- P6) A. Petric, A. D. Pelton and M.-L. Saboungi; *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **93** (1989) 18.
- P7) D. L. Price and J. M. Carpenter; *J. Non-Cryst. Solids* **92** (1987) 153.
- R1) J. J. Rehr, J. Mustre de Leon, S. I. Zabinsky and R. C. Albers; *J. Amer. Chem. Soc.* **113** (1991) 5135.
- S1) V. F. Sears; *Neutron News* **3** (1992) 26.
- S2) L. A. Silva and M. Cutler; *Phys. Rev.* **B42** (1990) 7103.
- S3) E. A. Stern, Y. Ma, O. Hanske-Petitpierre and C. E. Bouldin; *Phys. Rev.* **B46** (1992) 687.
- S4) Y. Shimoi and H. Fukutome; *Prog. Theor. Phys.* **87** (1992) 307.
- S5) K. Suzuki, M. Misawa, K. Kai and N. Watanabe; *Nucl. Instrum. Methods* **147** (1977) 519.
- T1) B. K. Teo; *EXAFS: Basic Principles and Data Analysis* (Springer 36)

- T2) G. Tourand and M. Breuil; *J. Phys. (Paris)* **32** (1971) 813.
- T3) Y. Tsuchiya; *J. Phys.; Condens. Matter* **3** (1991) 3163.
- T4) K. Tsuji, M. Yao and H. Endo; *J. Phys. Soc. Jpn.* **45** (1978) 495.
- T5) T. Tsuzuki, M. Yao and H. Endo; *J. Phys. Soc. Jpn.* **64** (1995) 485.
- Verlag, Berlin, 1986) p. 114.
- T6) T. Tsuzuki; Dr. Thesis, Faculty of Science, Kyoto University, Kyoto, 1995
- T7) G. Tourand; *Phys. Lett.* **54** (1975) 209.
- T8) B. K. Teo and P. A. Lee; *J. Am. Chem. Soc.* **101** (1979) 2815.
- T9) K. Tamura, M. Inui, M. Yao, H. Endo, S. Hosokawa, H. Hoshino, Y. Katayama and K. Maruyama; *J. Phys.; Condens. Matter* **3** (1991) 7495.
- T10) H. Thurn and J. Ruska; *J. Non-Cryst. Solids* **22** (1976) 331.
- T11) S. Takeda, S. Tamaki and Y. Waseda; *J. Phys. Soc. Jpn.* **53** (1984) 3830.
- T12) T. Tsuzuki, A. Sano, Y. Kawakita, Y. Ohmasa, M. Yao, H. Endo, M. Inui and M. Misawa; *J. Non-Cryst. Solids* **156-158** (1993) 695.
- U1) P. Unger and P. Cherin; *The Physics of Selenium and Tellurium* ed. W. C. Cooper (Pergamon, Oxford, 1969).
- V1) W. J. Veigle; *Handbook of Spectroscopy* (CRC Press, Cleveland, 1974) p. 28.
- V2) D. Y. Valentine, O. B. Cavin and H. L. Yakel; *Acta Cryst.* **B33** (1977) 1389.
- V3) J. A. Victoreen; *J. Appl. Phys.* **19** (1948) 855.
- W1) Y. Waseda and S. Tamaki; *Solid State Commun.* **18** (1976) 229.
- W2) M. E. Welland, M. Gay and J. E. Enderby; *Physics of Disordered Systems* eds. D. Adler, H. Fritzschke and S. R. Ovshinski (Plenum, New York, 1985) p. 695.
- W3) N. Watanabe; *Proc. 4th Int. Collaboration on Advanced Neutron Source (ICANS IV)* (1980) p.539.
- W4) W. W. Warren, Jr. and R. Dupree; *Phys. Rev.* **B22** (1980) 2257.
- Y1) M. Yao, Y. Kawakita, T. Shiga, I. Yamamoto, H. Endo; *submitted in J. Phys; Condens. Matter*.
- Y2) M. Yao and H. Endo; to be published in *J. Non-Cryst. Solids* (1996).
- Y3) M. Yao, K. Suzuki and H. Endo; *Solid State Commun.* **34** (1980) 187.

*Electronic and Atomic Structures of Liquid Te Containing Alkalis***Electronic and Atomic Structures of Liquid Tellurium
Containing Alkali Elements**Yukinobu Kawakita[†], Makoto Yao¹ and Hirohisa Endo²*Department of Physics, Faculty of Science, Kyushu University,
Fukuoka 810*¹*Department of Physics, Graduate School of Science, Kyoto
University, Kyoto 606-01*²*Faculty of Engineering, Fukui Institute of Technology, Fukui 910*

(Received

The measurements of electrical conductivity σ , density, EXAFS and neutron scattering were carried out for liquid K-Te and Rb-Te mixtures. The conductivity σ decreases rapidly with alkali concentration and a metal-semiconductor transition occurs at about 10 at. % alkali. It is found that the compositional variation of σ is nearly independent of the alkali species. The Te-Te bond length deduced from EXAFS and neutron scattering measurements is 2.8Å and changes little with alkali concentrations. The average distances from K and Rb atom to Te atoms are 3.6Å and 3.8Å, respectively. Two kinds of slow relaxation processes are observed in quasielastic neutron scattering for K₂₀Te₈₀. Upon the addition of alkali the interaction between the neighbouring Te chains, which is responsible for the metallic conduction, weaken considerably.

[†] kawakita@rc.kyushu-u.ac.jp

KEYWORDS: liquid, tellurium, alkali, structure, electrical conductivity, EXAFS, neutron scattering, potassium, rubidium

*Electronic and Atomic Structures of Liquid Te Containing Alkalis***Electronic and Atomic Structures of Liquid Tellurium
Containing Alkali Elements**Yukinobu Kawakita[†], Makoto Yao¹ and Hirohisa Endo²*Department of Physics, Faculty of Science, Kyushu University,
Fukuoka 810*¹*Department of Physics, Graduate School of Science, Kyoto
University, Kyoto 606-01*²*Faculty of Engineering, Fukui Institute of Technology, Fukui 910*

(Received

The measurements of electrical conductivity σ , density, EXAFS and neutron scattering were carried out for liquid K-Te and Rb-Te mixtures. The conductivity σ decreases rapidly with alkali concentration and a metal-semiconductor transition occurs at about 10 at. % alkali. It is found that the compositional variation of σ is nearly independent of the alkali species. The Te-Te bond length deduced from EXAFS and neutron scattering measurements is 2.8Å and changes little with alkali concentrations. The average distances from K and Rb atom to Te atoms are 3.6Å and 3.8Å, respectively. Two kinds of slow relaxation processes are observed in quasielastic neutron scattering for K₂₀Te₈₀. Upon the addition of alkali the interaction between the neighbouring Te chains, which is responsible for the metallic conduction, weaken considerably.

[†] kawakita@rc.kyushu-u.ac.jp

KEYWORDS: liquid, tellurium, alkali, structure, electrical conductivity, EXAFS, neutron scattering, potassium, rubidium

§1. Introduction

In spite of considerable experimental and theoretical efforts, the atomic and electronic structures of liquid Te are still subject to discussion. Crystalline Te is beneath Se in the periodic table and has helical chain structure similar to Se. Of particular interest liquid Te exhibits a metallic behaviour, while liquid Se is a semiconductor with a small conductivity.

On the basis of neutron diffraction data by Tourand and Breuil,¹⁾ Cabane and Friedel²⁾ proposed a model that liquid Te has an As-like threefold coordinated network structure, and that one of the four 5p-electrons occupies antibonding σ^* states which form a conduction band. Cutler et al.,³⁾ however, noted that the threefold network model results in electronic structure in which the Fermi level is located in the conduction band, and it is inconsistent with the observation of the p-type thermopower of liquid Te which implies the conduction by hole transport. They suggested that the metallic properties of liquid Te are due to the introduction of a large density of hole states in the valence band as the normal two-fold covalently bondings are broken.^{4,5)} Enderby and Barnes⁶⁾ pointed out that there is substantial penetration of non-bonded Te atoms into the first coordination shell, which causes over-estimation of the coordination number. Hoyer et al.⁷⁾ reported that static structure factor $S(Q)$ for liquid Te has large oscillation even at 15\AA^{-1} and absence of data in high Q region causes serious influence on the shape of $g(r)$ and hence on the estimation of coordination number. They found that the coordination number is estimated to be two if the Fourier transform is done over the Q -range beyond 20\AA^{-1} . Recent EXAFS and neutron diffraction measurements for liquid Te⁸⁾ reveal that there exists the chain structure composed of

short and long bonds. It was suggested that the long bond is associated with the charge transfer between neighbouring chains which plays an important role in the metallic conduction of liquid Te.

The mixtures of Te with alkali elements are of interest since the large electronegativity difference suggests the substantial transfer of electron from the alkali atom to the Te. It is helpful for understanding of the peculiar behaviour of liquid Te to study how the chain conformation and bonding nature change upon the addition of alkali elements. Saboungi's group have investigated the K-Te system extensively. They measured the thermodynamic properties,⁹⁾ neutron diffraction,¹⁰⁾ transport properties¹¹⁾ and Raman scattering¹²⁾ of the K-Te mixtures with various compositions. They demonstrated the persistence of covalently bonded Te in liquid $K_{12}Te_{88}$ and $K_{50}Te_{50}$ mixtures from the neutron diffraction data and discussed that the role of K is that of complete charge transfer, stabilizing the short chains as Te_n^{2-} ions (for $K_{12}Te_{88}$ $n \sim 5-10$ and for $K_{50}Te_{50}$ a "dumbbell shaped" Te_2^{2-} polyanion terminated by K^+ ion). Assuming that liquid Te contains a high density of single-bonded (1F or D^-) and threefold-bonded (3F or D^+) defects, they explained that the observed remarkable decrease in σ is due to the reduction of the number of the 3F defects with increasing K^+ ions.

In the present paper, we report the results for the electronic and atomic properties of liquid K- and Rb-Te mixtures such as the electric conductivity σ , density, EXAFS and neutron scattering, and discuss how the chain structure of liquid Te changes upon the addition of alkalis, which is accompanied by the transition from the metallic to semiconducting state.

§2. Experimental Procedure

2.1 Sample preparation

Alkali metals often react to Te violently even at temperatures close to the low melting points of alkali metals. Consequently, the synthesis of Rb-Te mixtures was carried out by exposing the granular Te(99.999%) to Rb vapour at 180°C in the sealed Pyrex glass tube. K-Te mixtures were prepared by adding sequentially very small amounts of granular Te to distilled K melt. The reacted mixtures were kept at 470°C for 3 hours to make it homogeneous. The samples were handled and loaded into the cell under the atmosphere of dried He or Ar gas.

2.2 Electrical conductivity

Electrical conductivity σ was measured by using the four-probe method. The cell was made of Pyrex glass with four tungsten probes as shown in Fig. 1. The cell constant for conductivity was measured with liquid Hg. A series of conductivity measurements were done with changing the sample composition *in situ*. Weighted amounts of Te shots stored in a reservoir were dropped into the sample cell which contains the high alkali mixture prepared in advance. The error in the alkali concentration was less than 1 at. %. The measurements were carried out both on heating and cooling runs and the reproducibility was quite good.

2.3 EXAFS

EXAFS measurements were performed by using a spectrometer installed at the BL-10B station of Photon Factory (PF) in the National Laboratory for High Energy Physics (KEK), Tsukuba, Japan. ¹³⁾

Electron/positron acceleration energy and stored ring current were usually 2.5GeV and around 320mA. X-ray absorption spectra were measured in a transmission mode using a silicon (311) channel-cut monochrometer. The intensity of the incident beam and the transmitted beam were monitored by ionization chambers filled with Ar and Kr gas for Te K-absorption edge (31.813keV). At the Rb K-edge (15.201keV), Ar₂₅(N₂)₇₅ and Ar gas were used. The size of a irradiated part of sample was typically 1mm×2mm. Some spectra on Te K-edge were taken during 3 GeV operation. ¹⁴⁾

Figure 2 shows a Pyrex glass cell for EXAFS measurement. The liquid sample was inserted into the gap between two glass tubes with one end closed. The end wall of the glass tubes was polished down to 0.3mm thickness to raise the efficiency of X-ray transmission. The gap was typically 80 μ m for Te K-edge and 200 μ m for Rb K-edge for liquid Rb₂₀Te₈₀. The insertion of sample into the gap was achieved by pushing the molten mixture with high-purity He gas which was initially sealed in the upper part of the cell and then flew to the lower part through a breakable seal.

To extract the EXAFS oscillation $\chi(k)$ from the observed absorption spectra μt , the background absorption was subtracted using the Victreen fit in the pre-edge region. The absorption of an isolated atom, $\mu_0 t$, was estimated by using the cubic spline technique. The subtracted spectrum was then normalized by $\mu_0 t$ to obtain $\chi(k)$.

2.4 Neutron diffraction

Neutron diffraction measurements were carried out by using the HIT-II spectrometer installed at the pulsed neutron source (KENS) in KEK. ¹⁵⁾ Sample was put into a thin-walled (0.3mm) cylindrical cell

made of fused silica with an inner diameter of 8mm. Incident neutron beam was collimated by cadmium blocks so that the vertical length of the irradiated part was 40mm. The sample was heated by a pair of infrared image heaters. Time-of-flight (TOF) spectra were taken for liquid Te and liquid K-Te and Rb-Te mixtures. The static structure factor $S(Q)$ in the range of momentum transfer Q up to 30\AA^{-1} was deduced by the standard procedure ¹⁶⁾ which includes the absorption correction, subtraction of scattering from the cell, normalization by using spectra for vanadium and reduction of multiple scattering contribution. The absorption coefficients were calculated by the method proposed by Paalman and Pings. ¹⁷⁾ The cross section of multiple scattering was taken from the table calculated by Blech and Averbach. ¹⁸⁾

2.5 Quasielastic neutron scattering

Quasielastic neutron scattering measurements were done using the inverted geometry TOF spectrometer LAM-40 installed at the cold neutron source of KENS. ¹⁹⁾ This spectrometer consists of seven sets of assemblies of pyrolytic graphite analyzer mirrors and detectors. The energy resolution was 0.2meV at the elastic position.

The sample was sealed in a cylindrical quartz cell with an inner diameter of 8mm, wall thickness of 0.3mm and axial length of 60mm. The quartz cell was confined in an aluminium cylindrical container to minimize the temperature distribution within the sample. In fact, it was less than 5°C. The temperature was raised by two electrical resistance heater wound on stainless blocks situated at the top and bottom of the aluminum container. Further details of the experimental apparatus were described elsewhere. ⁸⁾

TOF spectra for liquid $\text{K}_{20}\text{Te}_{80}$ were taken at every 0.2\AA^{-1} in the Q range between 0.40 and 2.6\AA^{-1} . To deduce $S(Q,E)$ from the obtained TOF spectra, the corrections were made by taking into account the scatterings from background and cell, absorption by the sample and cell, energy distribution of incident neutron beam, counter efficiency, multiple scattering and instrumental resolution function estimated from the observed spectrum for vanadium.

2.6 Density

Density of liquid Rb–Te mixtures was obtained from transmission measurements of 122 keV gamma ray emitted from ^{57}Co at Radioisotope Research Institute in Kyoto University. The transmission spectra were taken by multi-channel analyzer and high purity Ge detector with energy resolution $\Delta E/E$ better than 0.015 . The gamma ray was collimated by Pb blocks with a slit of 4mm diameter. The sample is contained between two parallel glass plates which γ -ray beams pass across. The sample thickness between the plates was practically determined from the density measurement of CH_2I_2 which has well known density (3.3212g/cc) and whose absorption coefficient is comparable to that of Rb–Te mixtures. Typical sample thickness used in the present experiment was about 2mm for liquid Te and 3mm for liquid $\text{Rb}_{20}\text{Te}_{80}$. The integrated counts were more than 10^5 and the experimental error in density was less than 0.3% . Mass absorption coefficients of Te, Rb, C, H and I were taken from literature.²⁰⁾

§3. Results and Analysis

3.1 Electrical conductivity

Figure 3 shows the electrical conductivity σ of the liquid K-Te mixtures with different compositions as a function of reciprocal temperature. At melting point, σ of liquid Te is $1700 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$, and it decreases on cooling in the supercooled state. The present data for liquid Te are in good agreement with the previous studies.²¹⁻²⁵⁾

Upon the addition of K, σ rapidly decreases. σ drops one order of magnitude when 10 at. % K is added to liquid Te and becomes around $2 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ at 40 at. % alkali. For liquid K-Te mixtures containing K more than 10 at. %, the $\log \sigma - 1/T$ curve shows an interesting behavior that the $\log \sigma$ depends linearly on $1/T$, which is different from pure liquid Te. Our conductivity data for these mixtures are in fairly good agreement with those of J. Fortner et al.¹¹⁾ Figure 4 shows σ of liquid Rb-Te mixtures. The $\log \sigma - 1/T$ curves for liquid Rb-Te mixtures shows similar linear dependence to that for liquid K-Te mixtures.

Figure 5 shows apparent activation energy of the conductivity, defined by $\frac{d \log \sigma}{d(1/k_B T)}$ at 400 °C, for liquid Te mixtures containing

Na, K, Rb and Cs together with data for K-Te and Na-Te mixtures by the other authors.^{11,25)} Note that the apparent activation energy is not completely correspond to the energy gap in intrinsic semiconductors, because structural change is expected to occur with temperature. It is quite interesting that the concentration dependence of the apparent activation energy is nearly independent of alkali species. The apparent activation energy is nearly constant in the alkali concentration range from 10 to 40 at. % (region (I)), and exhibits a

drop down to a smaller value above 40 at. % alkalis. J. Fortner et al. reported that the ionic transport is observed above 40 at. % alkali (region (II)).

3.2 EXAFS

Figures 6 and 7 show EXAFS oscillations $\chi(k)$ at the Te K-absorption edge for liquid K-Te mixtures and liquid Rb-Te mixtures, where k means the wave number of photoelectron. The EXAFS spectrum of liquid Te was taken during the 3 GeV operation of the PF storage ring and those of the mixtures were done during the 2.5 GeV operation. The signal-to-noise ratio of the former is superior to the latter, because the photon flux from 3GeV electron/positron is nearly twenty times higher than that of 2.5GeV.¹⁴⁾

In general, EXAFS oscillation of liquid in high k region is strongly damped at high temperature owing to disordered atomic arrangement and hence the contribution of neighbouring atoms weakly bonded to a central atom often fails to be distinguished. However, we can get sufficient information on the strongly bonded atoms. As seen in Fig. 6, EXAFS oscillations for liquid Te remain up to 12\AA^{-1} , which demonstrates that liquid Te has covalently bonded chain structure. Note that the momentum transfer $\hbar q$ in the diffraction experiment is twice the photoelectron momentum $\hbar k$ used in EXAFS, that is $q = 2k$. Overall structure of $\chi(k)$ is not changed so much by adding K or Rb.

In order to deduce structural parameters from the EXAFS oscillations, curve fitting analysis was attempted. Within a single scattering approximation,²⁶⁾ EXAFS around the K-absorption edge of m type element, $\chi_m(k)$, is written as follows,

$$\chi_m(k) = \sum_n \frac{B_n(k)}{k} \int_0^\infty G_{mn}^x(r) \exp\left(-\frac{2r}{\lambda_n(k)}\right) \frac{\sin(2kr + \phi_{mn}(k))}{r^2} dr, \quad (1a)$$

$$G_{mn}^x(r) = 4\pi r^2 g_{mn}(r), \quad (1b)$$

where $g_{mn}(r)$ is the partial pair distribution function of n type element around a central m type element, and $B_n(k)$, $\phi_{mn}(k)$ and $\lambda_n(k)$ are the backward scattering amplitude, the phase shift and the mean free path of the photoelectron, respectively.

In principle, EXAFS at the Te K-edge for the mixtures should contain both Te-Te correlation term and Te-alkali correlation term. However, the Te-Te correlation is considered to be much stronger than that of the Te-alkali. This is not only because the alkali concentration is small but also because the bonding between Te and alkali atom is expected to be weaker than the Te-Te covalent bond. Therefore it is reasonable to assume that the Te-Te correlation mainly contributes to $\chi(k)$ at the Te K-edge. On this assumption, we adopted the $\chi(k)$ data in relatively high k region ($5 \leq k \leq 12 \text{ \AA}^{-1}$) in our analysis. Before making quantitative analysis we estimated the Te-Te pair distribution function $g_{\text{TeTe}}(r)$ by the APCFT (amplitude- and phase- corrected Fourier transform) method.²⁷⁾ The APCFT is defined as

$$F_{\text{Te}}(r)^{\text{APCFT}} = \int_{k_{\min}}^{k_{\max}} W(k) \frac{k\chi_{\text{Te}}(k)}{B_{\text{Te}}(k)} \exp[i(2kr + \phi_{\text{TeTe}}(k))] dk, \quad (2)$$

where $W(k)$ is the Hanning window function to reduce the truncation effects of the Fourier transform, and $B_{\text{Te}}(k)$ and $\phi_{\text{TeTe}}(k)$ were determined from the experimental data of trigonal Te. We confirmed that the first peak of $g_{\text{TeTe}}(r)$ for pure liquid Te has appreciable asymmetry and found a tendency that it becomes symmetric with increasing alkali concentration.

Taking into account such asymmetry effects we adopted the

cummulant expansion method.²⁸⁻³¹⁾ A reduced EXAFS function was obtained from the experimental $k\chi(k)$ by removing the phase shift $\phi(k)$, the amplitude $B(k)$ and the mean free path dependence in a standard way.^{31, 32)} Then it was fitted to a theoretical curve $T(k)$ containing cummulant coefficients up to the 4-th order, defined as

$$T(k) = \exp\left(C_0 - 2k^2 C_2 + \frac{2}{3}C_4 k^4\right) \cdot \sin\left(2kC_1 - \frac{4}{3}C_3 k^3\right) \quad (3)$$

Here C_n is the cummulant coefficient of n -th order and the coordination number N , the mean bond length R , and the mean square displacement δ^2 are represented by $\exp(C_0)$, C_1 and C_2 , respectively. The threshold energy of x-ray absorption was adjusted so that Te-Te bond length coincides with that obtained from neutron diffraction measurements. As seen in Fig. 8, the fitting curve (dotted line) is in quite good agreement with the experimental curve (full line) for liquid $\text{Rb}_{20}\text{Te}_{80}$. The resultant N , R , δ^2 , C_3 and C_4 , are tabulated in Table I. The Te-Te coordination number for liquid K-Te and Rb-Te mixtures is plotted as a function of the alkali concentration in Fig. 9. For liquid Te, the coordination number is 1.9 ± 0.2 and it decreases upon the addition of alkali element, reaching 1.3 ± 0.1 for the mixture containing 30 at. % alkali. Assuming that Te atoms form chains, the average number of Te atoms in a chain can be estimated, and is indicated on the right ordinate of Fig. 9. It is 5~10 atoms at 20 at. % alkali and is about 3 atoms at 30 at. % alkali.

Partial radial distribution functions were deduced by the splice method.^{31,32)} In this method, the cummulants obtained in the previous curve fitting were used to construct $k\chi(k)$ for $0 \leq k \leq k_s$ and it was then joined to the experimental $k\chi(k)$ at the splice point $k_s \approx 5 \text{ \AA}^{-1}$. The resultant $k\chi(k)$ was Fourier-transformed in the k region up to

12\AA^{-1} . Figures 10 and 11 show Te-Te partial radial distribution functions $G_{\text{TeTe}}^X(r)$ for liquid K-Te mixtures and liquid Rb-Te mixtures. As expected from the preliminary APCFT analysis, the radial distribution function of liquid Te has asymmetry, which may be due to the coexistence of short ($\sim 2.8\text{\AA}$) and long ($\sim 3.0\text{\AA}$) covalent bonds. When alkali element is added to the liquid Te, the peak slightly shifts to small r and its width becomes narrower.

EXAFS oscillation at the Rb K-edge is shown for liquid $\text{Rb}_{20}\text{Te}_{80}$ in Fig. 12. The oscillation is damped rapidly and is not detectable above 7\AA^{-1} . X-ray absorption curve near the Rb K-edge is shown for liquid $\text{Rb}_{20}\text{Te}_{80}$ in the inset of Fig. 12. There appears an inflection in the base line of the X-ray absorption curve at 15.34 meV, which may be due to the multi-electron excitation (1s,3d). Therefore the EXAFS oscillation was obtained by normalizing the absorption curve partially both sides of this inflection and joining the two EXAFS oscillations at 6\AA^{-1} .

In Fig. 13 the absolute value of APCFT $|F_{\text{Rb}}(r)^{\text{APCFT}}|$ at the Rb K-edge is shown by full line and the imaginary part $\text{Im}[F_{\text{Rb}}(r)^{\text{APCFT}}]$ is shown by broken line. The curves in fig. (a) were given on the assumption that the nearest neighbours of Rb atom were only Te atoms and the curves in fig. (b) given on the assumption that it were only Rb atoms. In the calculation of the APCFT, the $B_{\text{Rb}}(k)$ and $\phi_{\text{Rb},m}(k)$ ($m=\text{Rb}, \text{Te}$) were calculated by FEFF code³³⁾ because an appropriate standard sample was not available. It is noted that the peak of $|F_{\text{Rb}}(r)^{\text{APCFT}}|$ nearly coincides with that of $\text{Im}[F_{\text{Rb}}(r)^{\text{APCFT}}]$, when Rb-Te correlation is assumed. This implies that the neighbouring atoms around the central Rb atom is Te. From the cumulant expansion analysis, we found that the central Rb atom is

surrounded by about 4 Te atoms located at a distance around 3.6Å.

3.3 Neutron diffraction

Figure 14 shows structure factors, $S(Q)$, for liquid K-Te mixtures. The data were obtained at 500°C for liquid Te, 480°C for liquid K_5Te_{95} , 440°C for liquid $K_{10}Te_{90}$, and 440 and 280°C for liquid $K_{20}Te_{80}$. The first and second peaks of $S(Q)$ for liquid Te lies around 2 Å^{-1} and 3.2 Å^{-1} . These positions are nearly unchanged upon the addition of K. It is interesting to note that the relative intensity of the first to the second peaks decreases upon the addition of K. Since the first peak of $S(Q)$ for the pure liquid Te mainly arises from the interchain correlation as we discussed in the previous paper, the above finding suggests that the Te interchain correlation may become weak upon the addition of K. There appears a shoulder on low Q side of the first peak for the liquid $K_{20}Te_{80}$. J. Fortner et al.¹⁰⁾ observed the first sharp diffraction peak at $Q=1.2\text{Å}^{-1}$ for liquid $K_{12}Te_{88}$ and $K_{50}Te_{50}$ and they mentioned it as "a well-known signature of intermediate range order."

Figure 15 shows $S(Q)$ for liquid Rb-Te mixtures. For liquid $Rb_{20}Te_{80}$, $S(Q)$ was measured at 440°C, 360°C and 280°C. The overall features of the $S(Q)$ pattern for liquid Rb-Te mixtures are quite similar to those of liquid K-Te mixtures, except for the shoulder at low Q . The intensity of the first peak increases with decreasing temperature. The similar temperature dependence was observed in liquid $K_{20}Te_{80}$ as shown in Fig. 14.

The pair distribution functions, $g(r)$, of liquid K-Te mixtures derived from the Fourier transform of $S(Q)$ are shown in Fig. 16. The first peak of $g(r)$ for the liquid Te is located around 2.8Å which is

close to the bond length of the crystalline Te, and the second and third peaks appear around 4.3Å and 6.1Å, respectively. It is difficult to separate a well-defined first coordination shell because of the large overlap with broad and asymmetric second peak. This is contrast to liquid Se. When K is added to the liquid Te, the separation of the first peak becomes clear from the rest of neighbours. The position of the first peak of $g(r)$ for the liquid K-Te mixtures are nearly independent of K concentration.

The contribution of alkali elements to $g(r)$ appears more clearly in liquid Rb-Te mixtures than in liquid K-Te mixtures, since the neutron scattering length of Rb nucleus is about twice as large as that of K nucleus.³⁴⁾ In Fig. 17, a prominent peak is observed at the distance of 3.8Å. This peak may be attributed to the Rb-Te correlation, which is also supported from the EXAFS analysis.

3.4 Quasielastic neutron scattering

The dynamical structure factors $S(Q, E)$ at various momentum transfers Q were obtained for liquid K-Te mixtures from the quasielastic neutron scattering measurements. Figure 18 shows $S(Q, E)$ of liquid $K_{20}Te_{80}$ at 440°C. The quasi-elastic peak becomes broad monotonously with increasing Q value. The elastic peak in $S(Q, E)$ has the maximum at 1.90Å^{-1} , which does not coincide with the peak of $S(Q)$ (ie $Q=2.05\text{Å}^{-1}$). However this does not mean any inconsistency because the integration of $S(Q, E)$ in the energy transfer range from -3 to 3meV gives almost the same Q dependence as $S(Q)$.

Intermediate scattering functions $F(Q, t)$, are derived from the Fourier transform of $S(Q, E)$. The logarithm of $F(Q, t)$ for liquid $K_{20}Te_{80}$ at 1.90Å^{-1} is compared with that for liquid Te^{8,35)} at 2.00Å^{-1}

¹ in the inset of Fig. 19. For liquid Te, $F(Q,t)$ shows an exponential decay and its relaxation time τ is estimated to be 8.0 psec. On the other hand, the $F(Q,t)$ curve for liquid $K_{20}Te_{80}$ exhibits an inflection around 5 psec, suggesting two relaxation processes with short and long relaxation times, τ_F and τ_S . Assuming two exponential decays, τ_F and τ_S are estimated to be 8.2 psec and 26.7 psec, respectively. In Fig.19 $1/\tau$ is shown as a function of Q^2 . The Q dependence of τ_F is quite similar to that of τ of liquid Te. For both liquids, the fast relaxation process is comparably slow around 2\AA^{-1} where the first peak of $S(Q)$ lies, suggesting that this process is strongly related to the local structure. On the other hand, $1/\tau_S$ for liquid $K_{20}Te_{80}$ varies linearly with Q^2 , suggesting that the slow relaxation process is diffusive motion.

3.5 Density

Figure 20 shows density of liquid Rb-Te mixtures. The density of liquid Te has a maximum point around the melting point, and is reduced on cooling down to a supercooled liquid state. This anomalous temperature dependence is in good agreement with the earlier works.^{36,37)} The absolute value of density decreases upon the addition of Rb. When more than 10 at. % Rb is added to the liquid Te, the density decreases linearly with increasing temperature.

§4. discussion

It is instructive for understanding of properties of liquid Te to see the atomic and electronic structure of metallic crystalline Te under high pressure^{38,39)}. The metallic phase of Te which appears at about 4GPa is monoclinic with four atoms per unit cell and consists of puckered layer. The puckered layer contains dimerized planar zigzag chains. The short and long bond lengths in the zigzag chain are 2.8 and 3.1Å. The pressure induced metallic crystalline Te₄₀Se₆₀ also has similar structure.³⁹⁾ Of particular interest, this high pressure phase can be quenched to atmospheric pressure. The detailed analysis of the structure and the arrangements of p-orbitals reveals that the Te₄₀Se₆₀ has a puckered layer structure though it is formed by the chain molecule with the bond sequence of short-short-long as shown in Fig. 21. Along the planar zigzag chain, there exists 2-electron σ bonds denoted by bold line and 3-electron σ bonds denoted by dashed line corresponding to the short and long bonds. The charge transfer between the neighbouring chains creates the long bond, and the overlapped p-orbitals between neighbouring chains indicated by hatched ovals give rise to partially filled broad band, leading to metallic conduction along the interchain direction (the b-axis).

The local structure of liquid Te may have more or less the same topology with the pressure induced metallic phase of the crystalline Te. Indeed, our EXAFS and neutron scattering measurements reveal that the chain structure of liquid Te is composed of the short bonds and long bonds. With decreasing temperature to supercooled state, the number of long bonds decreases and the liquid is transformed from metal to semiconductor.

When alkali elements such as K and Rb are added to liquid Te, the

position of the first peak of $G^X(r)$ is kept around 2.8Å as shown in Figs. 10 and 11, which suggests that the covalent bonds persist in liquid alkali-Te mixtures. The Te-Te radial distributions deduced from EXAFS measurements were fitted by a sum of two Gaussian functions assuming that the short and long covalent bonds exist, as shown by dotted curves in Figs. 10 and 11. In Fig. 22, the fractions of the short and long bonds are plotted as a function of alkali concentration. With increasing alkali concentration, the fraction of the long bond decreases.

A clear separation of the first peak in $g(r)$ from the rest of the neighbours can be observed. It may be related to the large difference between Te-Te covalent (2.8Å) and alkali-Te ionic (3.6Å for K-Te and 3.8Å for Rb-Te) bond lengths and to the weakening of the interchain correlation. It is useful to estimate Te-Te partial structure from the neutron $g(r)$ data. If one assumes that the local structure of K-Te mixture is the same as that of Rb-Te mixture, the K-Te and Rb-Te partial pair distribution functions, $g_{K-Te}(r)$ and $g_{Rb-Te}(r)$, have the following relation,

$$g_{K-Te}(r) = g_{Rb-Te}(r + \Delta), \quad (4)$$

where Δ is the difference of ionic radius between K^+ and Rb^+ . In the total pair distribution function of the mixtures, alkali-alkali correlation may be negligibly small. Then, total pair distribution functions of the K and Rb mixtures, $g_K(r)$ and $g_{Rb}(r)$, may be expressed as

$$\begin{aligned} g_K(r) &= A_K \cdot g_{Te-Te}(r) + B_K \cdot g_{K-Te}(r) \\ g_{Rb}(r) &= A_{Rb} \cdot g_{Te-Te}(r) + B_{Rb} \cdot g_{Rb-Te}(r), \end{aligned} \quad (5)$$

where A and B are coefficients calculated from the neutron scattering cross sections and the alkali concentration. A simple way to get the

partial pair distribution functions from equation (5) may be to use the following approximation;

$$g_{K-Te}(r) = g_{Rb-Te}(r) + \frac{\partial g_{Rb-Te}(r)}{\partial r} \cdot \Delta. \quad (6)$$

Equations (5) and (6) can be solved recursively. Figure 23 shows the partial pair distribution functions $g_{Te-Te}(r)$ and $g_{Rb-Te}(r)$ for liquid $Rb_{20}Te_{80}$ mixture. The first peak of $g_{Te-Te}(r)$ lies at 2.8\AA and has a symmetric shape. The second peak is located at 4.1\AA . It should be noticed that these two peaks correspond closely to the intra-molecular distances of supercooled liquid Te at 280°C ,^{40, 41)} where it shows semiconducting behavior. In the Rb-Te pair distribution function $g_{Rb-Te}(r)$, the first peak is located at 3.8\AA and the shape is remarkably asymmetric. This shape is likely due to the heterocoordination of Rb^{+} ion to Te chains, which is consistent with EXAFS results.

The role of the alkali appears to be that of nearly completely charge transfer, stabilizing the short Te chains. The addition of alkalis may create enough space to arrange themselves by weakening interchain coupling in liquid Te. It is accompanied by a rapid decrease of the density as seen in Fig. 20. The vibrational density of states for liquid K-Te mixtures deduced from inelastic neutron scattering⁴²⁾ as well as Raman scattering data¹²⁾ shows that the Te-Te stretching mode shifts to higher energy transfer on the addition of K, which suggests that intrachain interaction strengthens.

It is estimated from EXAFS analysis that the chain molecules are formed by about 3 atoms in the liquid Te containing 30 at. % alkali, which is close to the stoichiometric concentration corresponding to K_2Te_3 and Rb_2Te_3 . It is known that K_2Te_3 and Rb_2Te_3 contain Te_3^{2-} polyanions.⁴³⁾

Fig. 24 shows the results of σ at 450°C for liquid alkali-Te mixtures as a function of alkali concentration. The conductivity σ decreases substantially with increasing alkali concentration and becomes around $100 \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ at 20 at. % alkali and around $2 \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ at 40 at. % alkali. Of significance here, σ shows on the same compositional dependence irrespective of the alkali species. Fortner et al. proposed,^{10,12)} following to the structural model for liquid Te by Cutler,³⁾ that the addition of K to liquid Te reduced greatly 3F(or D⁺) defects which causes the transformation to semiconducting state. It may be considered that the conduction in liquid alkali-Te mixtures is mainly associated with the correlation among the neighbouring Te chains. By adding alkali to the liquid Te, the unoccupied broad LP band of liquid Te along the interchain direction becomes narrower since the interchain coupling weakens, and is gradually filled up with the electrons transferred from alkali ion with increasing alkali concentration. Then, there appears the gap between LP and σ^* bands as shown in Fig. 25. This may be a scenario for the transition from the metallic to the semiconducting state upon the addition of alkalis to liquid Te.

It is interesting to note that the extremely slow relaxation was observed for liquid K₂₀Te₈₀. A possible explanation of $F(Q,t)$ is as follows. K⁺ ion acts as binders of several short Te chains by transferring the charge to the Te chain ends. The slow relaxation may be attributed to the diffusive motion of Te polyanions coupled to K⁺ ion and the fast relaxation process could be associated with the *break and link* of long bonds in Te chain.

§5. Summary

Liquid Te is transformed from metallic to semiconducting state upon the addition of alkalis. Of particular interest the concentration variation of σ and the apparent activation energy of σ is nearly independent of alkali species in the concentration range of 10–40 at. % alkali. When these conductivity results are combined with EXAFS and neutron scattering results, it is confirmed that the semiconducting behaviour observed for liquid alkali–Te mixtures is associated with reduction of couplings among the neighbouring Te short chains. The chain structure with short and long covalent bonds seen in pure liquid Te is persisted in the alkali–Te mixtures. With increasing alkali concentration, the number of long covalent bonds rapidly decreases. The average number of Te atoms in a chain is 5–10 atoms at 20 at. % alkali and is about 3 atoms at 30 at. % alkali. The first coordination shell in $g(r)$ for the mixture containing alkali 20 at. % is well separated from the second neighbouring shell, which is in contrast with pure liquid Te. An asymmetric second peak is observed for $g(r)$ of liquid alkali–Te mixture which corresponds to the alkali–Te shell. The alkali atoms may stabilize Te short chains by charge transfer and create enough space to arrange themselves by weakening interchain coupling in liquid Te. In addition to the fast relaxation observed for pure liquid Te, a slow relaxation process was observed. It may be attributed to the diffusive motion of Te polyanions coupled to K^+ ion.

Acknowledgments

Authors are grateful to Professors M. Misawa, T. Yamaguchi, T. Kamiyama, I. Yamamoto and Y. Isozumi and Drs. K. Shibata, T. Tsuzuki, S. Itoh and M. Tosaki and Mr. T. Shiga for their collaboration in various stages of the present experiment. The present study was partially supported by Grant-in-Aid for Encouragement of Young Scientists and Grant in Aid for Scientific Research on Priority Areas of The Ministry of Education, Science, Sports and Culture.

References

- 1) G. Tourand and M. Breuil: J. Phys. (Paris) **32** (1971) 813.
- 2) B. Cabane and J. Friedel: J. Phys. (Paris) **32** (1971) 73.
- 3) M. Cutler: *Liquid Semiconductor* (Academic Press, New York, 1977).
- 4) M. Cutler, S. S. Kao and L. A. Silva: Phys. Rev. **B41** (1990) 3339.
- 5) L. A. Silva and M. Cutler: Phys. Rev. **B42** (1990) 7103.
- 6) J. E. Enderby and A. C. Barnes: Rep. Prog. Phys. **53** (1990) 85.
- 7) W. Hoyer, H. Neumann and N. Wobst: Z. Naturforsch. **479** (1992) 833.
- 8) T. Tsuzuki, M. Yao and H. Endo: J. Phys. Soc. Jpn. **64** (1995) 485.
- 9) A. Petric, A. D. Pelton and M.-L. Saboungi: J. Chem. Phys. **89** (1988) 5070.
- 10) J. Fortner, M.-L. Saboungi and J. E. Enderby: Phys. Rev. Lett. **69** (1992) 1415.
- 11) J. Fortner, M.-L. Saboungi and J. E. Enderby: Phil. Mag. Lett. **68** (1993) 85.
- 12) J. Fortner and M.-L. Saboungi: Europhys. Lett. **22** (1993) 359.
- 13) M. Nomura and A. Koyama: Photon Factory Activity Report **7** (1989) 87.
- 14) Y. Kobayashi, M. Isawa, Y. Hori and H. Kitamura: Photon Factory Activity Report **9** (1991) R-3.
- 15) T. Fukunaga, M. Misawa, Fujikawa and S. Satoh: KENS report-IX (1993) 16.
- 16) K. Suzuki, M. Misawa, K. Kai and N. Watanabe: Nucl. Instrum. Methods **147** (1977) 519.
- 17) H. H. Paalman and C. J. Pings: J. Appl. Phys. **33** (1962) 2635.
- 18) I. A. Blech and B. L. Averbach: Phys. Rev. **137** (1965) 1113.

- 19) K. Inoue, K. Kanaya, Y. Kiyanagi, K. Shibata, K. Kaji, S. Ikeda, H. Iwasa and Y. Izumi: Nucl. Instrum. Methods A**327** (1993) 433.
- 20) W. J. Veigle: *Handbook of Spectroscopy* (CRC Press, Cleveland, 1974) p. 28.
- 21) J. C. Perron: Adv. Phys. **16** (1967) 657.
- 22) K. Tsuji, M. Yao and H. Endo: J. Phys. Soc. Jpn. **45** (1978) 495.
- 23) M. Yao, M. Misonou, K. Tamura, K. Ishida, K. Tsuji and H. Endo: J. Phys. Soc. Jpn. **48** (1980) 109.
- 24) F. Kakinuma, H. Tanabe, S. Ohno, F. Itoh and K. Suzuki: J. Phys. Soc. Jpn. **49** (1980) 1034.
- 25) C. A. Kraus and S. W. Glaso: J. Chem. Phys. **33** (1929) 984.
- 26) B. K. Teo: *EXAFS: Basic Principles and Data Analysis* (Springer Verlag, Berlin, 1986) p. 114.
- 27) P. A. Lee and G. Beni: Phys. Rev. **B15** (1977) 2862.
- 28) R. Kubo: J. Phys. Soc. Jpn. **17** (1962) 1100.
- 29) G. Bunker: Nucl. Instrum. Methods, **207** (1983) 437.
- 30) E. A. Stern and S. M. Heald; *Handbook of Synchrotron Radiation*, edited by E. -E. Koch (North-Holland, New York, 1983) Chap. 10.
- 31) E. D. Crozier, J. J. Rehr and R. Ingalls: *X-Ray Absorption* ed. D. C. Koningsberger and R. Prins (Wiley, New York, 1988) p. 403.
- 32) E. A. Stern, Y. Ma, O. Hanske-Petitpierre and C. E. Bouldin: Phys. Rev. **B46** (1992) 687.
- 33) J. J. Rehr, J. Mustre de Leon, S. I. Zabinsky and R. C. Albers: J. Amer. Chem. Soc. **113** (1991) 5135.
- 34) V. F. Sears: Neutron News **3** (1992) 26.
- 35) H. Endo, T. Tsuzuki, M. Yao, Y. Kawakita, K. Shibata, T. Kamiyama, M. Misawa and K. Suzuki: J. Phys. Soc. Jpn. **63** (1994) 3200.

- 36) H. Thurn and J. Ruska: *J. Non-Cryst. Solids* **22** (1976) 331.
- 37) Y. Tsuchiya: *J. Phys.: Condens. Matter* **3** (1991) 3163.
- 38) K. Aoki, O. Shimomura and S. Minomura: *J. Phys. Soc. Jpn.* **48** (1980) 551.
- 39) H. Ohmura, I. Yamamoto, M. Yao and H. Endo: *J. Phys. Soc. Jpn.* **64** (1995) 4766.
- 40) M. Yao and H. Endo: to be published in *J. Non-Cryst. Solids* (1996).
- 41) T. Tsuzuki: Dr. Thesis, Faculty of Science, Kyoto University, Kyoto, 1995
- 42) Y. Kawakita, M. Yao, H. Endo and J. Dong: to be published in *J. Non-Cryst. Solids* (1996).
- 43) P. Böttcher: *J. Less-Common Metals* **70** (1980) 263.

Figure Captions

Fig. 1 Pyrex glass cell used to measure the electrical conductivity. (a) tungsten electrodes (b) Te shots (c) magnet (d) iron rod sealed in a glass capsule (e) valve for evacuation (f) valve for filling with dried He gas. To change sample composition *in situ*, Te shots were dropped into the sample cell by manipulating two iron rods using the magnets.

Fig. 2 Pyrex glass cell for EXAFS measurements.

Fig. 3 Electrical conductivity of liquid K–Te mixtures as a function of reciprocal temperature.

Fig. 4 Electrical conductivity of liquid Rb–Te mixtures as a function of reciprocal temperature.

Fig. 5 Apparent activation energy of electrical conductivity defined by $\frac{d \log \sigma}{d(1/k_B T)}$ at 400°C for liquid Na–Te mixtures (\blacktriangle), K–Te mixtures (\bullet), Rb–Te mixtures (\blacksquare) and Cs–Te mixtures (\times) together with data for liquid Na–Te²⁵⁾ (\triangle) and K–Te¹¹⁾ (\circ) by other authors.

Fig. 6 EXAFS oscillations at the Te K-edge for liquid Te at 410°C (a), liquid K₁₀Te₉₀ at 440°C (b) and liquid K₂₀Te₈₀ at 440°C (c).

Fig. 7 EXAFS oscillations at the Te K-edge for liquid Te at 410°C (a), liquid Rb₁₀Te₉₀ at 440°C (b) and liquid Rb₂₀Te₈₀ at 260°C (c).

Fig. 8 Reduced EXAFS function $k\chi(k)$ (full line) of liquid $\text{Rb}_{20}\text{Te}_{80}$ at 260°C and the fitting curve $T(k)$ (dotted line).

Fig. 9 Te-Te coordination number as a function of alkali concentration for liquid K-Te (\times) and Rb-Te mixtures (\circ). The average number of Te atoms in a chain is indicated on the right ordinate.

Fig. 10 Te-Te partial radial distribution functions $G_{\text{TeTe}}^x(r)$ deduced from EXAFS analysis for liquid K-Te mixtures containing K concentration of 5, 10 and 20 at. %. The dotted curves show two Gaussian functions fitted to $G_{\text{TeTe}}^x(r)$.

Fig. 11 Te-Te partial radial distribution functions $G_{\text{TeTe}}^x(r)$ deduced from EXAFS analysis for liquid Rb-Te mixtures containing K concentration of 5, 10 and 20 at. %. The dotted curves show two Gaussian functions fitted to $G_{\text{TeTe}}^x(r)$.

Fig. 12 EXAFS oscillation at the Rb K-edge of liquid $\text{Rb}_{20}\text{Te}_{80}$ at 260°C . The inset shows its absorption spectrum μ_r on which the inflection due to multi-electron excitation (1s, 3d) is observed as shown by the arrow.

Fig. 13 APCFT (amplitude- and phase-corrected Fourier transform) functions of the EXAFS oscillation at the Rb K-edge of liquid $\text{Rb}_{20}\text{Te}_{80}$ at 260°C . (a) Assuming Te atoms as a nearest neighbour of Rb atom. (b) Assuming Rb atoms.

Fig. 14 Structure factor $S(Q)$ for liquid Te at 500°C , liquid K_5Te_{95} at

480°C, liquid K₁₀Te₉₀ at 440°C and liquid K₂₀Te₈₀ at 440 and 280°C.

Fig. 15 Structure factors $S(Q)$ for liquid Te at 500°C, liquid Rb₁₀Te₉₀ at 440°C and liquid Rb₂₀Te₈₀ at 440, 360 and 280°C.

Fig. 16 Pair distribution function $g(r)$ for liquid Te at 500°C, liquid K₅Te₉₅ at 480°C, liquid K₁₀Te₉₀ at 440°C and liquid K₂₀Te₈₀ at 440 and 280°C.

Fig. 17 Pair distribution function $g(r)$ for liquid Te at 500°C, liquid Rb₁₀Te₉₀ at 440°C and liquid Rb₂₀Te₈₀ at 440, 360 and 280°C.

Fig. 18 Dynamical structure factor $S(Q,E)$ for liquid K₂₀Te₈₀ at 440°C in the Q range from 1.57 to 2.46 Å⁻¹.

Fig. 19 Inverse of relaxation time as a function of Q^2 for liquid K₂₀Te₈₀ (○, ●) and liquid Te (×). Intermediate scattering functions $F(Q,t)$ for liquid K₂₀Te₈₀ at 1.90 Å⁻¹ (full line) and liquid Te at 2.00 Å⁻¹ (dotted line) are shown in the inset.

Fig. 20 Temperature variation of density for liquid Te and liquid Rb-Te mixtures.

Fig. 21 The arrangement of p-orbitals for m-Te₄₀Se₆₀. Bold and dashed lines represent the short and long bonds. Hatched ovals indicate the LP orbitals and shaded ovals indicate the 2/3 filled p-orbitals along the b-direction.³⁹⁾

Fig. 22 Fractions of the short and long covalent bonds obtained from EXAFS analysis for liquid K-Te (short; ●, long; ○), liquid Rb-Te (short; ■, long; □) and liquid Te (short; ▲, long; △).

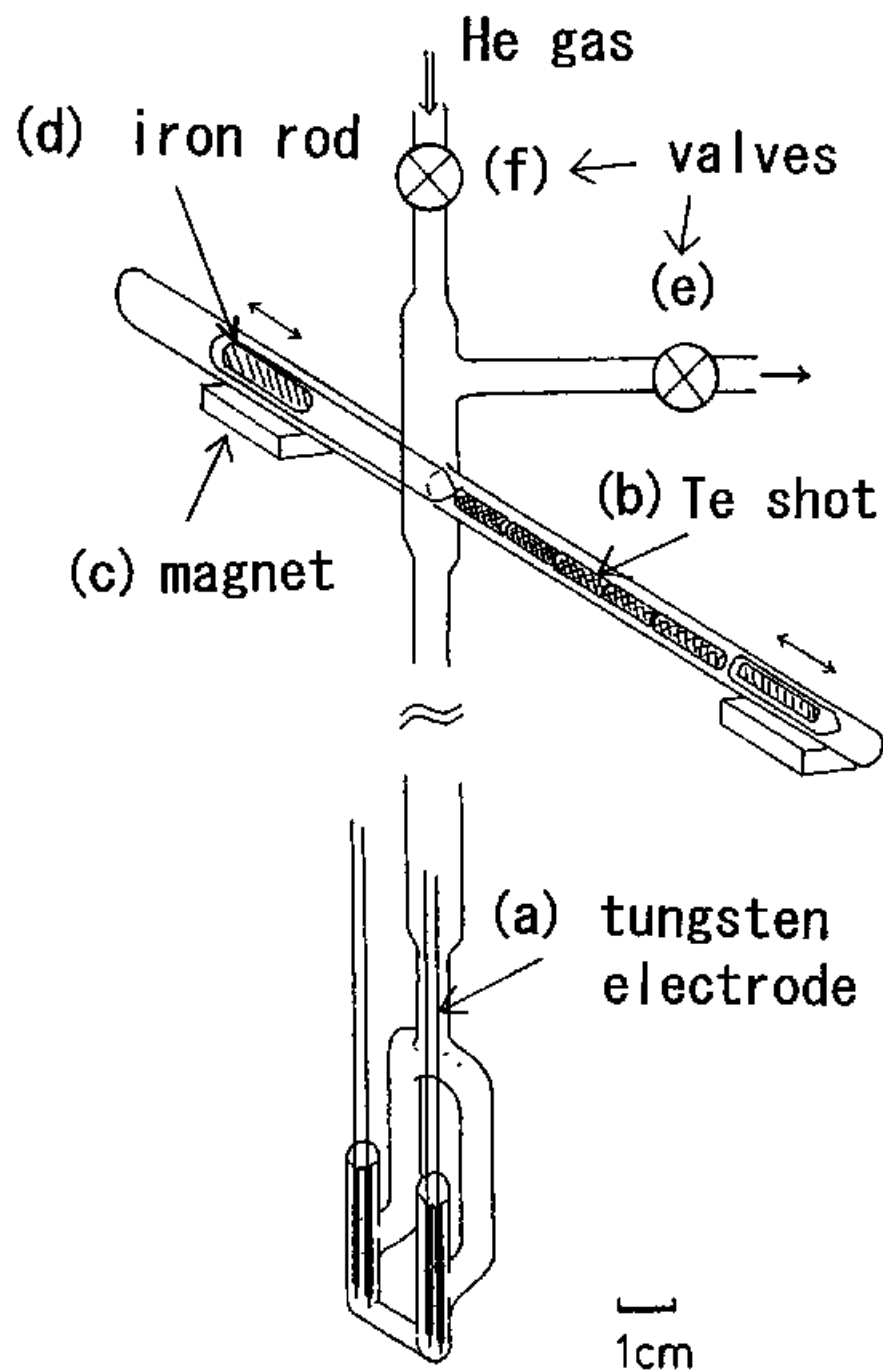
Fig. 23 Partial pair distribution functions for liquid $\text{Rb}_{20}\text{Te}_{80}$ at 440°C. Te-Te correlation $g_{\text{Te-Te}}(r)$ (full line) and Rb-Te correlation $g_{\text{Rb-Te}}(r)$ (dotted line).

Fig. 24 Electrical conductivity at 450°C as a function of alkali concentration for liquid Na-Te mixtures (▲), K-Te mixtures (●), Rb-Te mixtures (■) and Cs-Te mixtures (▼) together with liquid Na-Te²⁵⁾ (△) and K-Te¹¹⁾ (○) data by other authors.

Fig. 25 A model of the metal-semiconductor transition for liquid alkali-Te mixtures. The electronic density of states of liquid Te is shown in the figure (a) schematically. The unoccupied broad LP band along interchain direction (left) is distinguished from p-bands along intrachain direction (right). The electronic density of states of liquid alkali-Te mixture is shown in the figure (b). Upon the addition of alkali to liquid Te, the LP band along the interchain direction becomes narrower and the energy difference between the σ and σ^* bands along the intrachain direction larger. There appears the gap between LP and σ^* bands.

Table 1. Parameter values obtained from EXAFS analysis. Te-Te partial structure is analyzed using the cummulant expansion method. Te-Te coordination number N , bond length R , its mean square displacement δ^2 , 3-rd and 4-th order cummulant, C_3 and C_4 are tabulated for liquid Te, liquid K-Te and liquid Rb-Te.

Sample	Temp.(°C)	N	R(Å)	$\delta^2(\text{\AA}^{-2})$	$C_3(\text{\AA}^3)$	$C_4(\text{\AA}^{-3})$
l-Te	410	1.88	2.845	0.135	0.91×10^{-3}	0.17×10^{-3}
l-K ₅ Te ₉₅	450	2.02	2.846	0.140	0.95	0.22
l-K ₈ Te ₉₂	440	2.01	2.842	0.143	1.18	0.23
l-K ₁₀ Te ₉₀	440	2.00	2.830	0.144	0.90	0.25
l-K ₂₀ Te ₈₀	440	1.76	2.830	0.148	1.00	0.33
l-K ₃₀ Te ₇₀	400	1.33	2.806	0.140	0.49	0.30
l-Rb ₅ Te ₉₅	450	1.93	2.823	0.142	0.90	0.26
l-Rb ₁₀ Te ₉₀	440	1.86	2.824	0.143	0.81	0.30
l-Rb ₂₀ Te ₈₀	260	1.65	2.838	0.119	0.93	0.13
l-Rb ₃₀ Te ₇₀		300	1.34	2.840	0.107	0.73
	0.10					



Y. Kawakita, M. Yao and H. Endo

Fig 1

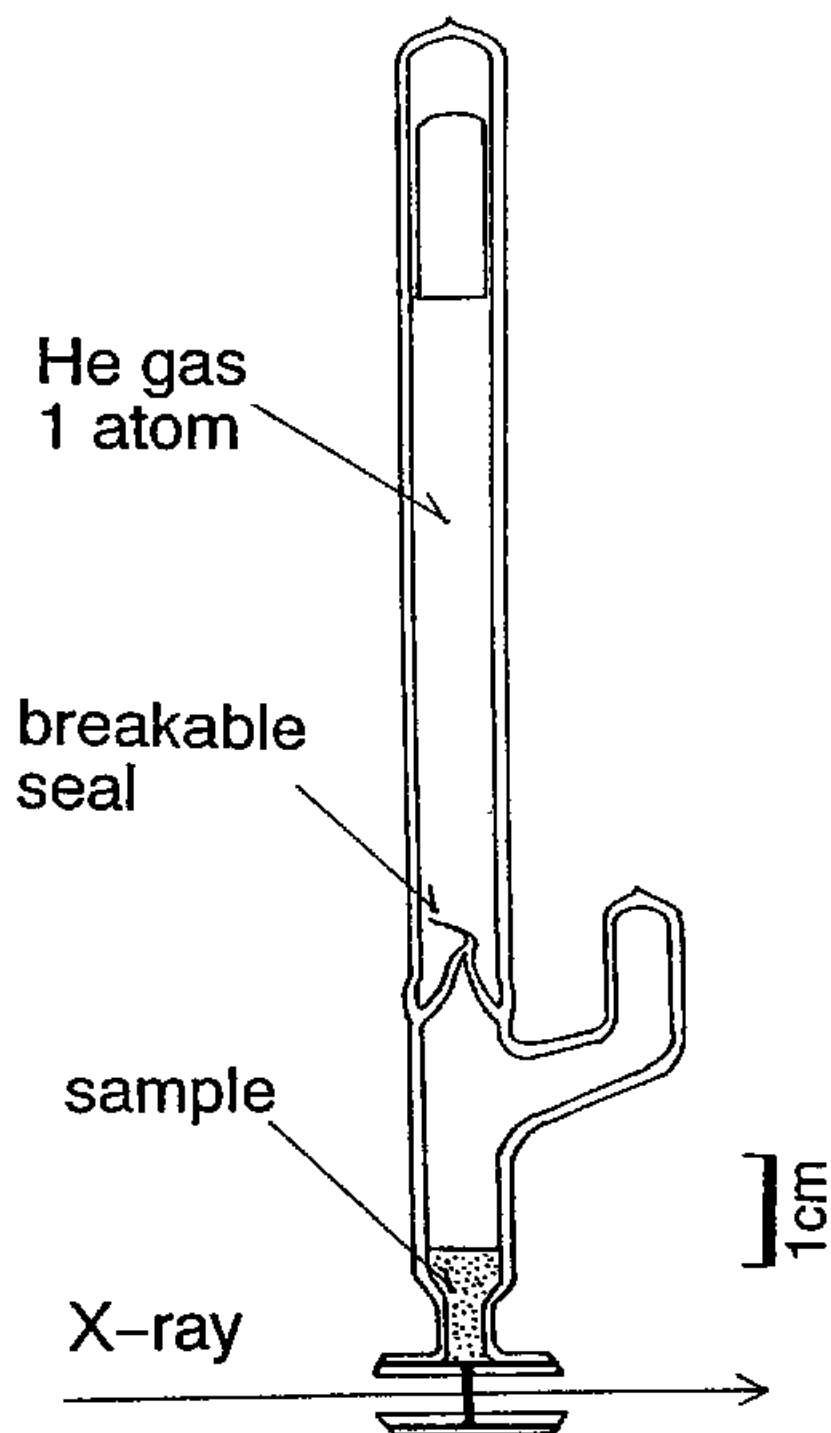
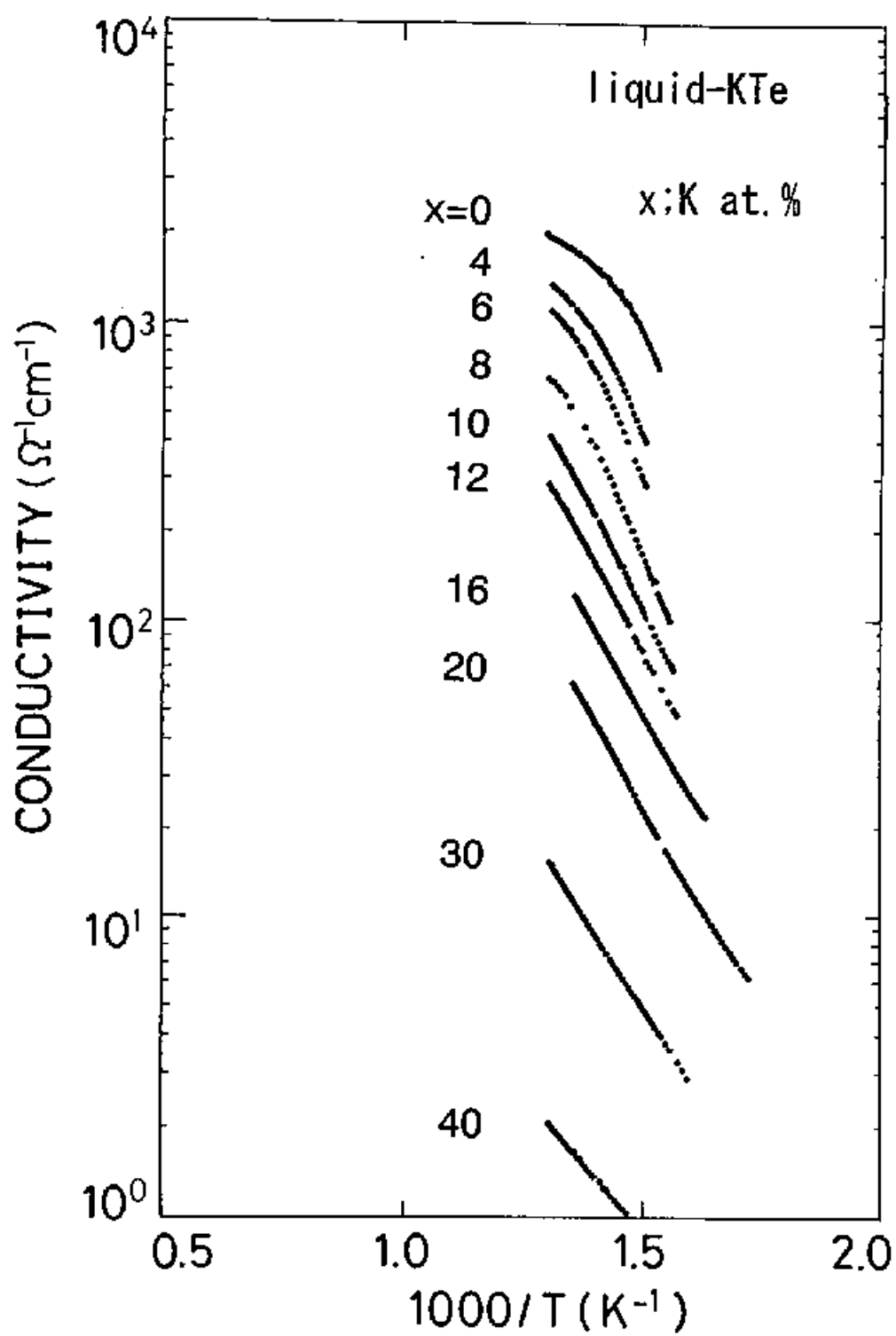


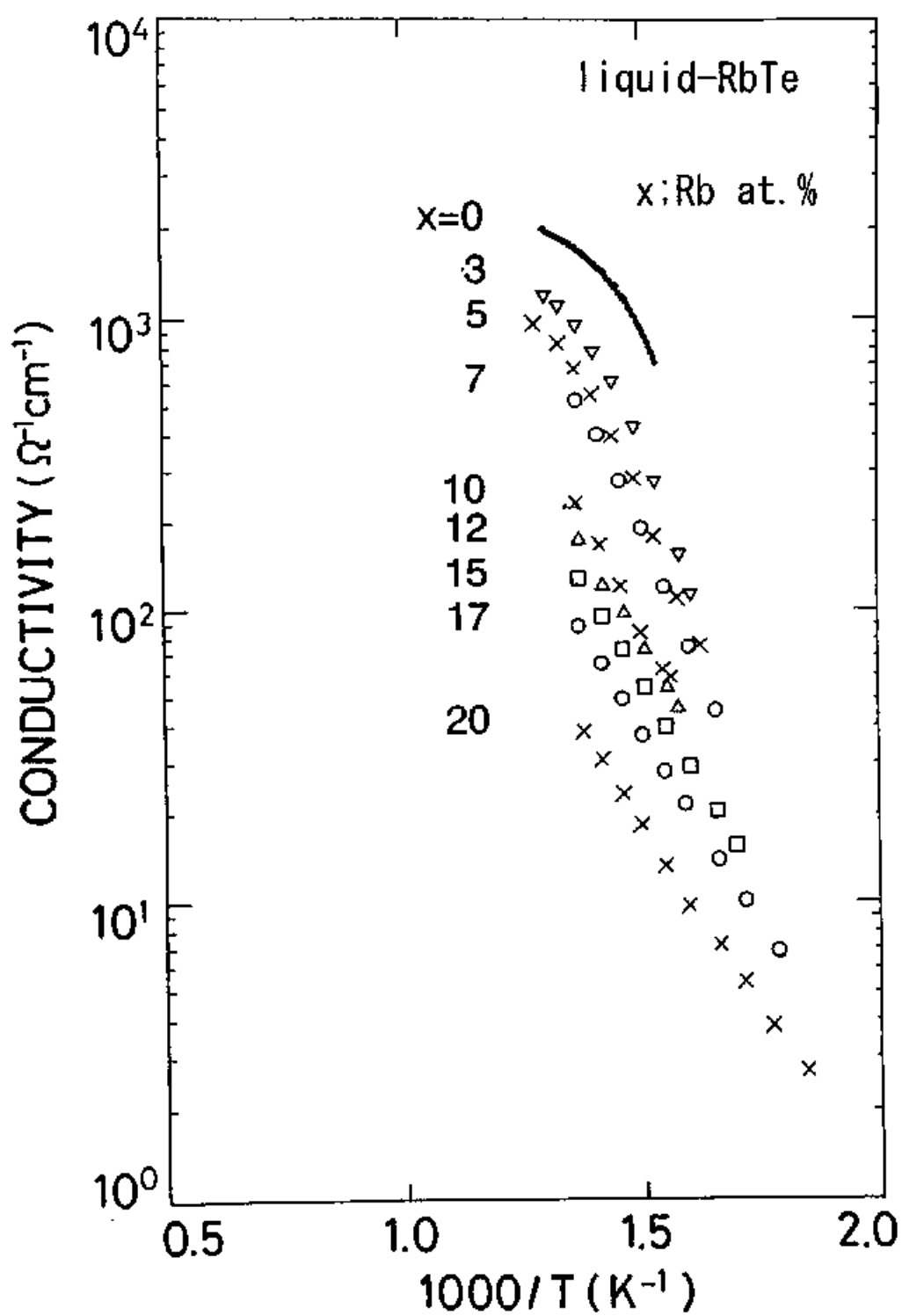
Fig 2

Y. Kawakita, M. Yno and H. Budo



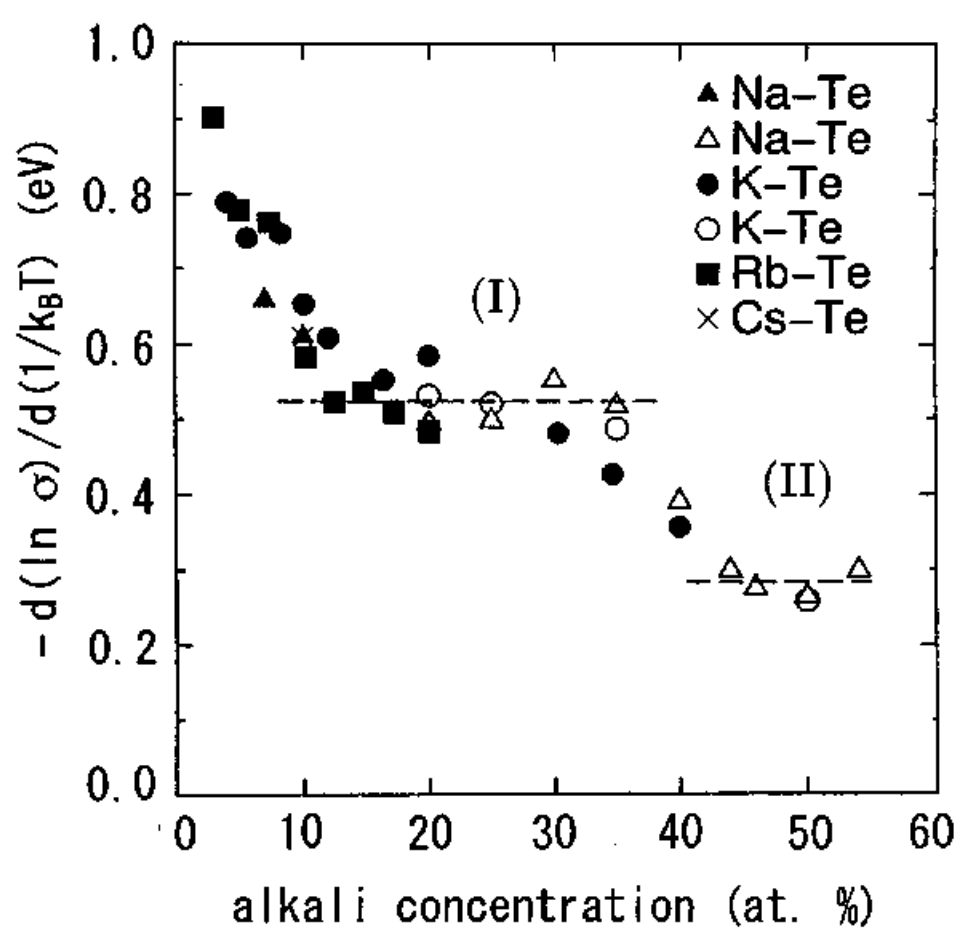
Y. Kawakita, M. Yeo and H. Endo

Fig. 3



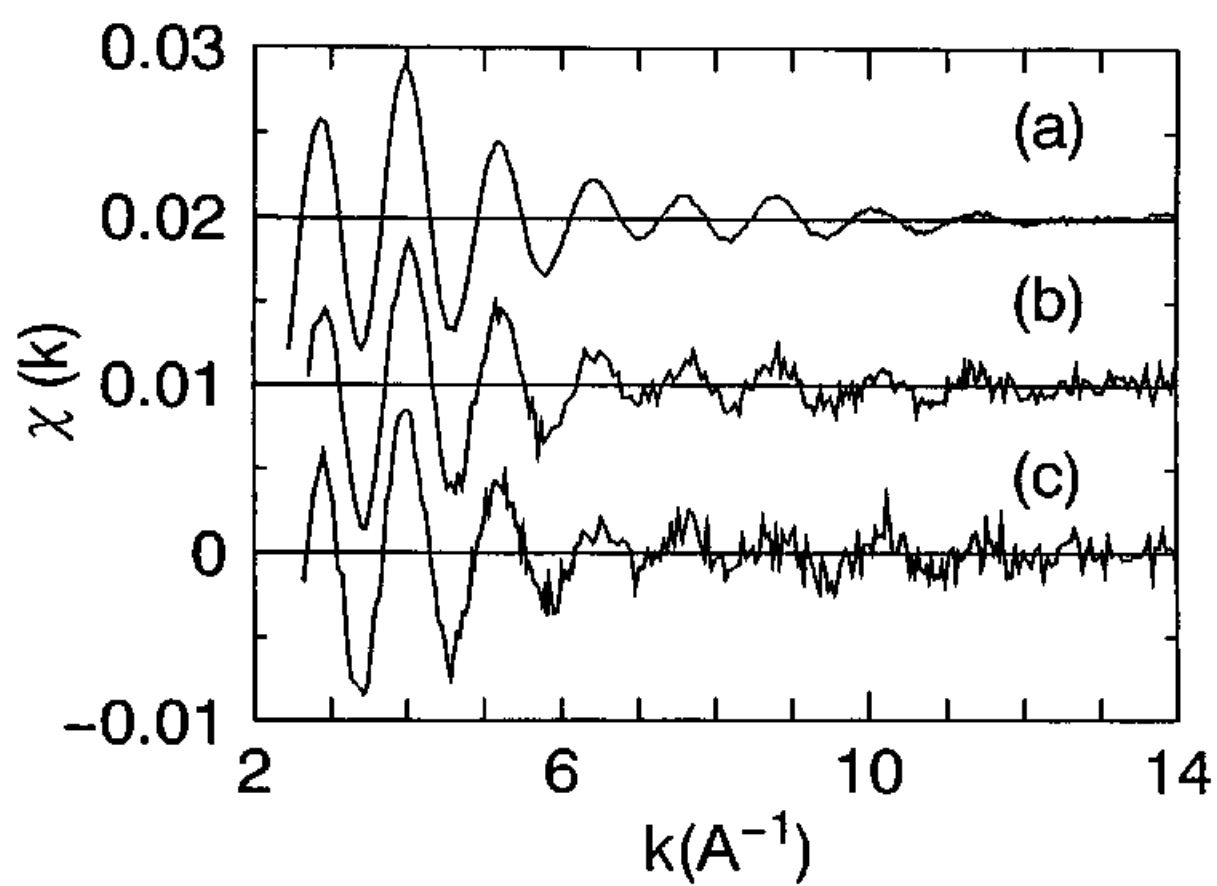
Y. Kawakita, M. Yao and H. Endo

Fig. 4



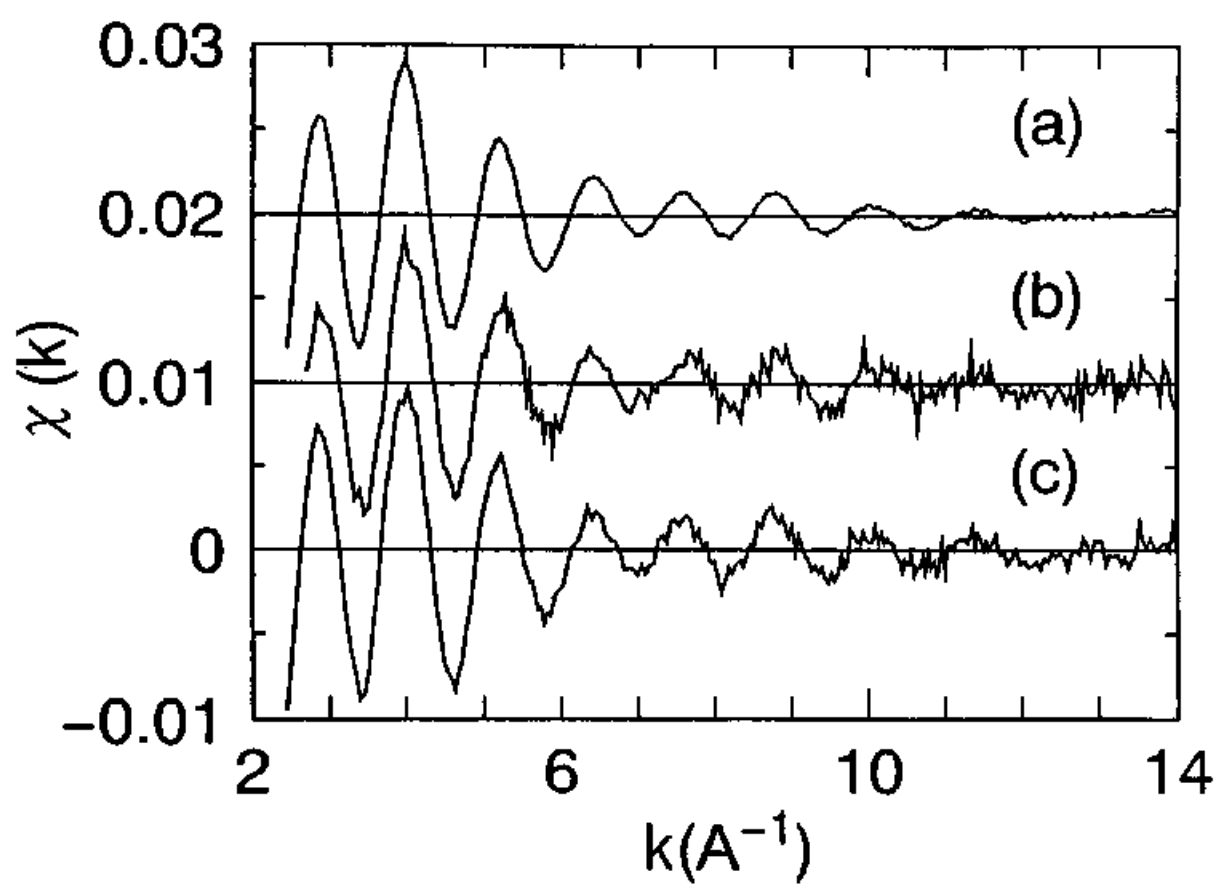
Y. Kawakita, M. Yeo and H. Endo

Fig 5



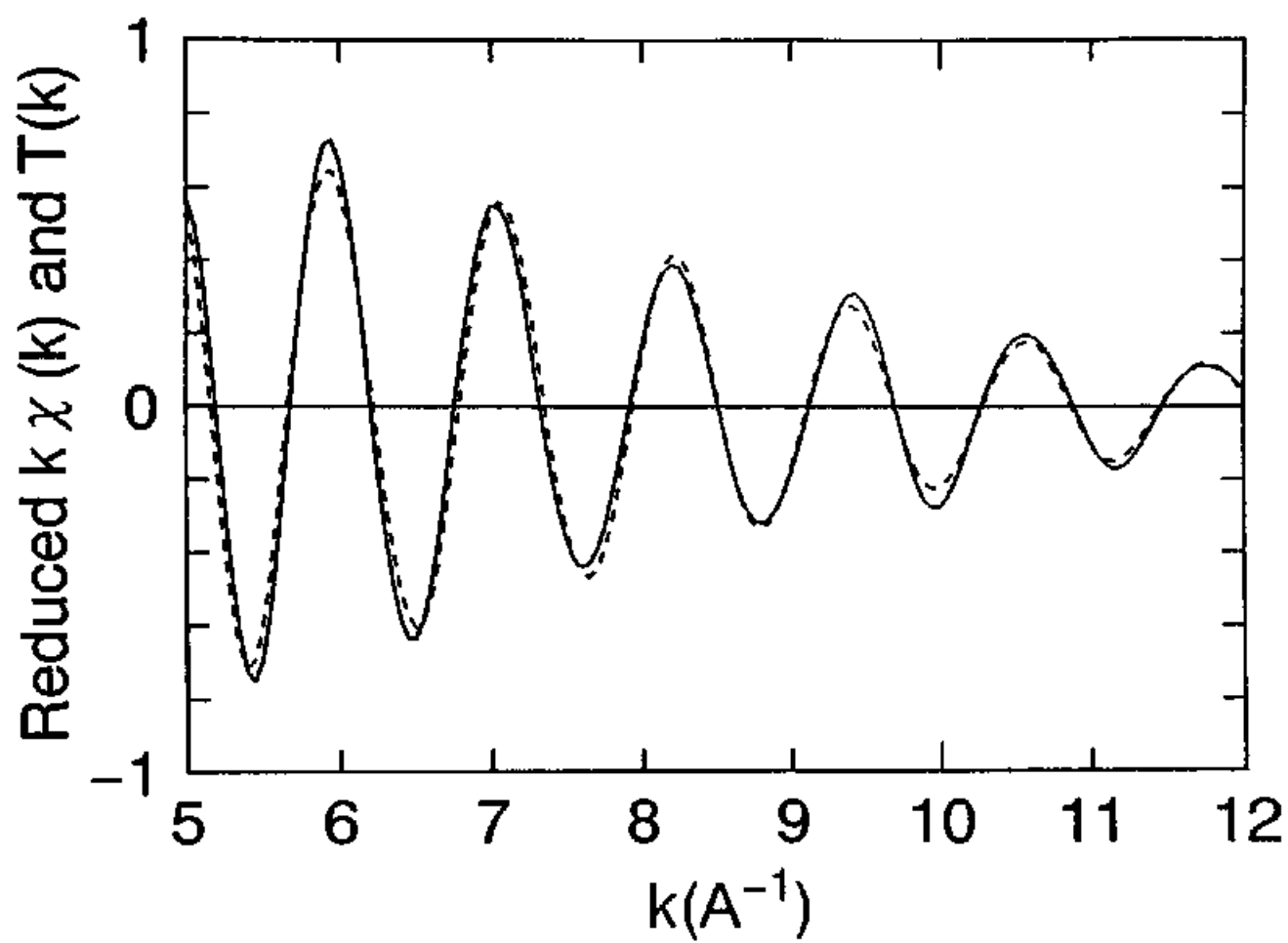
Y. Kawakita, M. Yao and H. Endo

Fig. 6



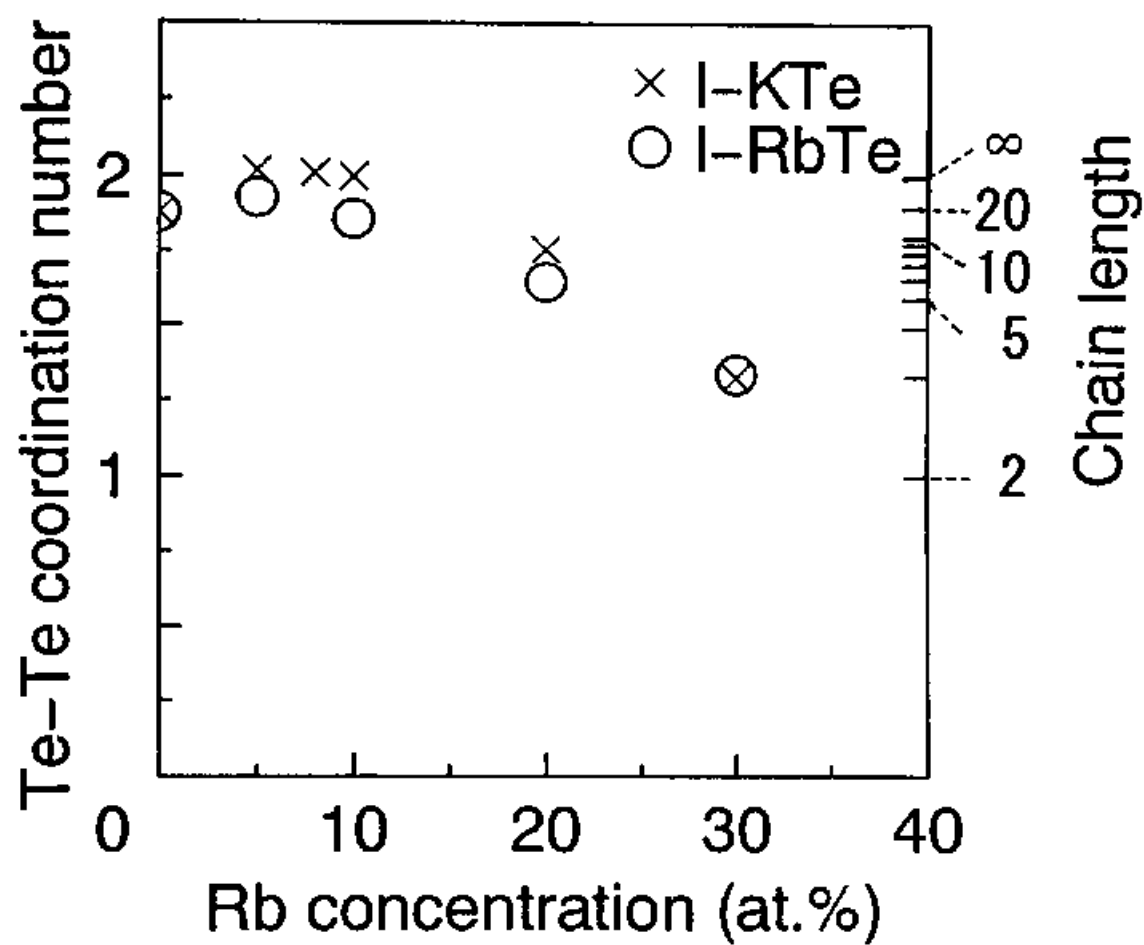
Y. Kawakita, M. Yoo and H. Endo

Fig. 1



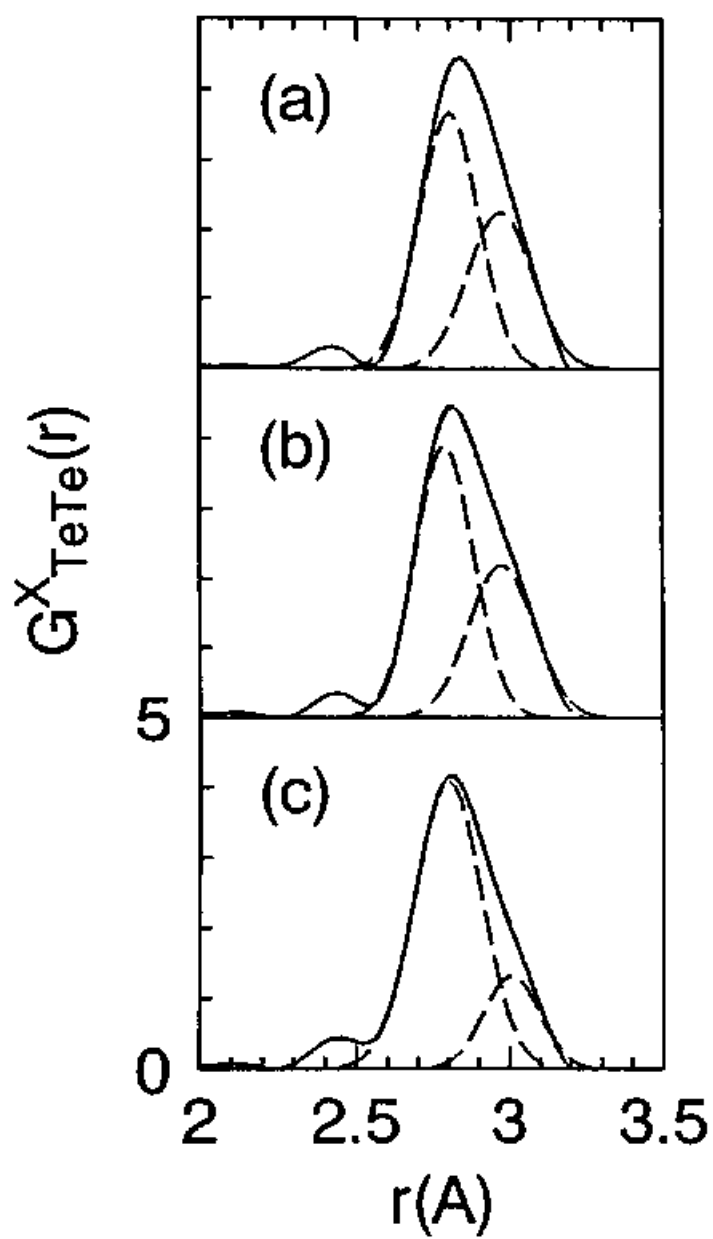
Y. Kawakita, M. Yao and H. Endo

Fig. 8



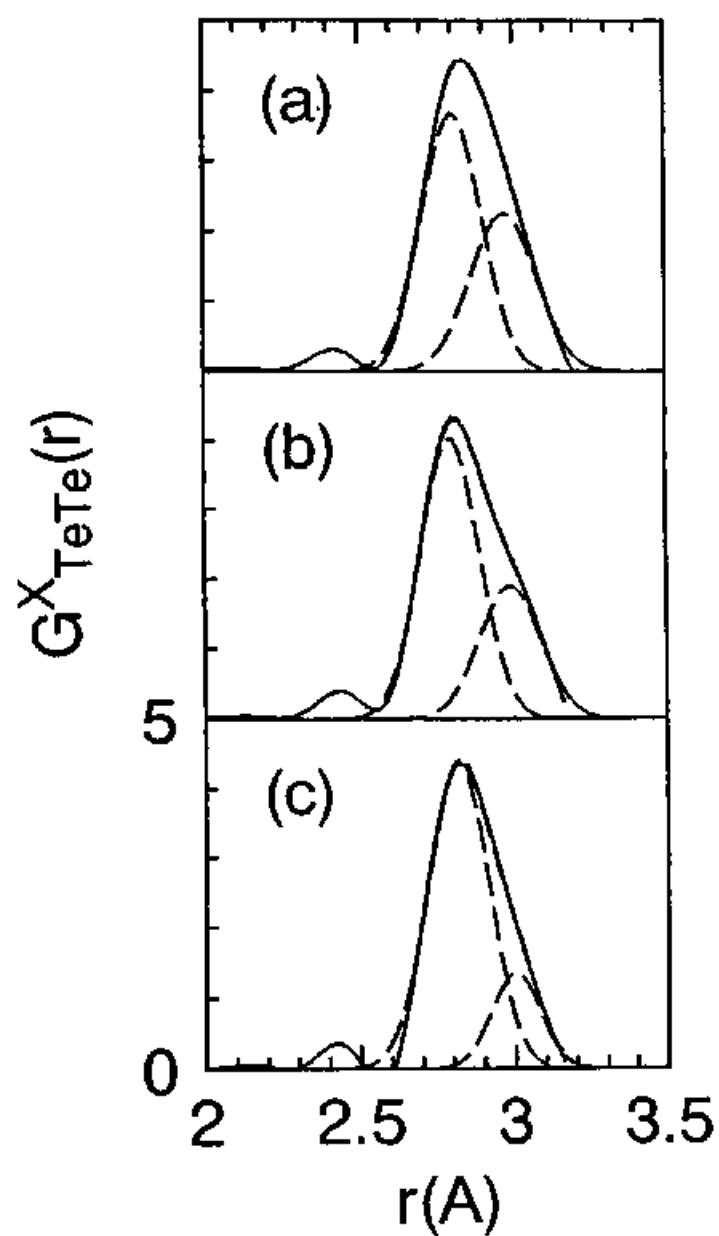
Y. Kawakita, M. Yao and H. Endo

Fig. 9



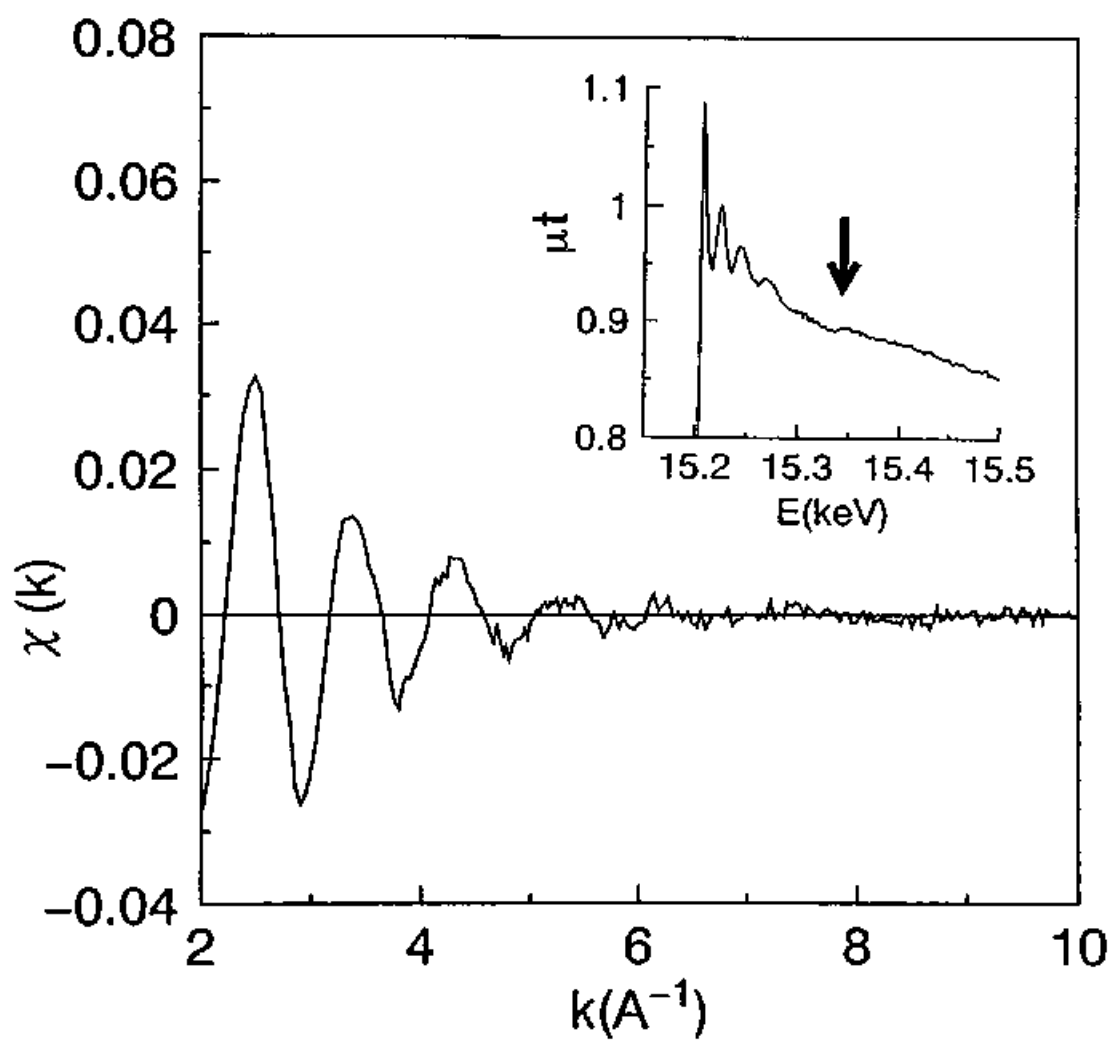
Y. Kawakita, M. Yao and H. Endo

Fig. 10



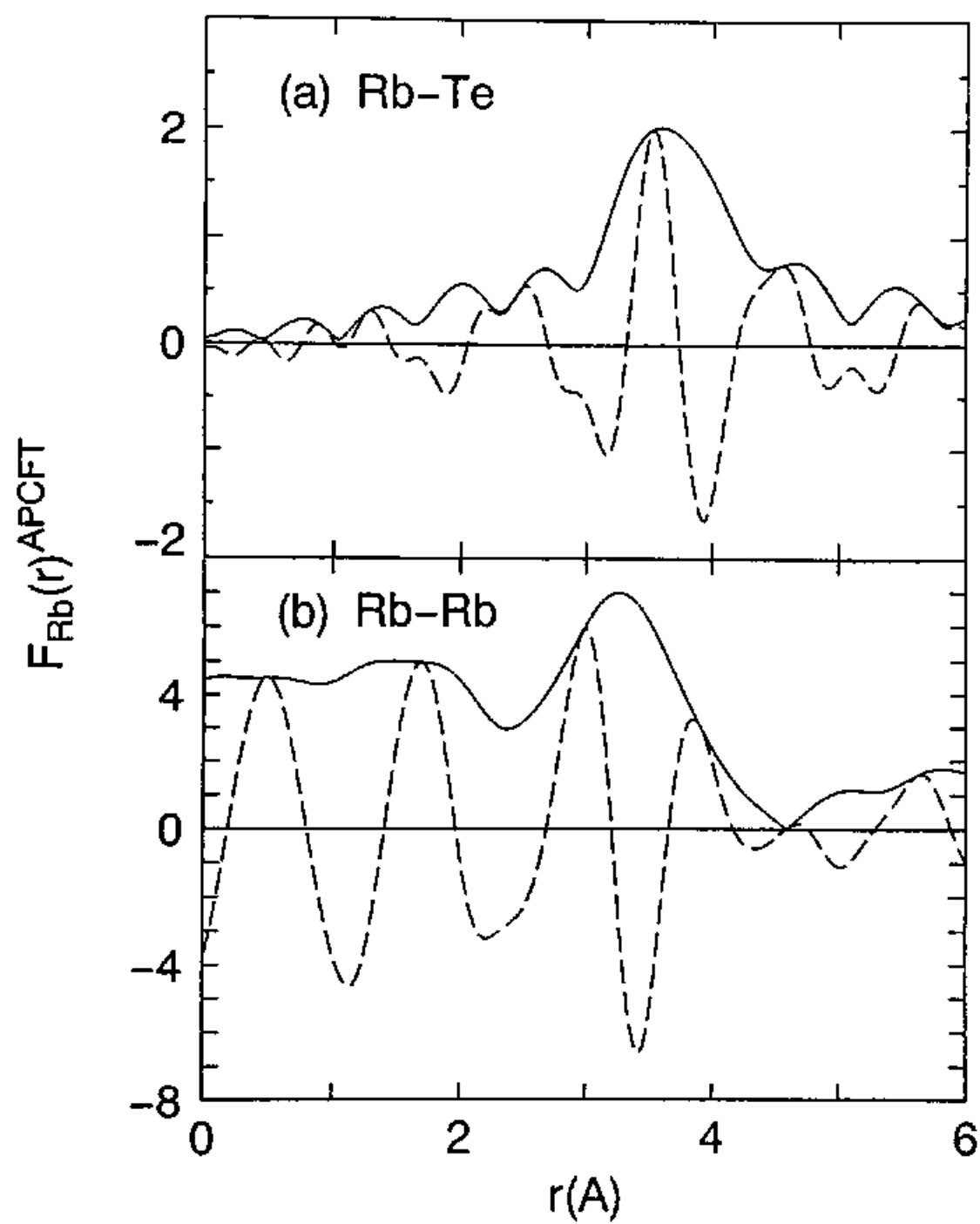
Y. Kawakita, M. Yao and H. Endo

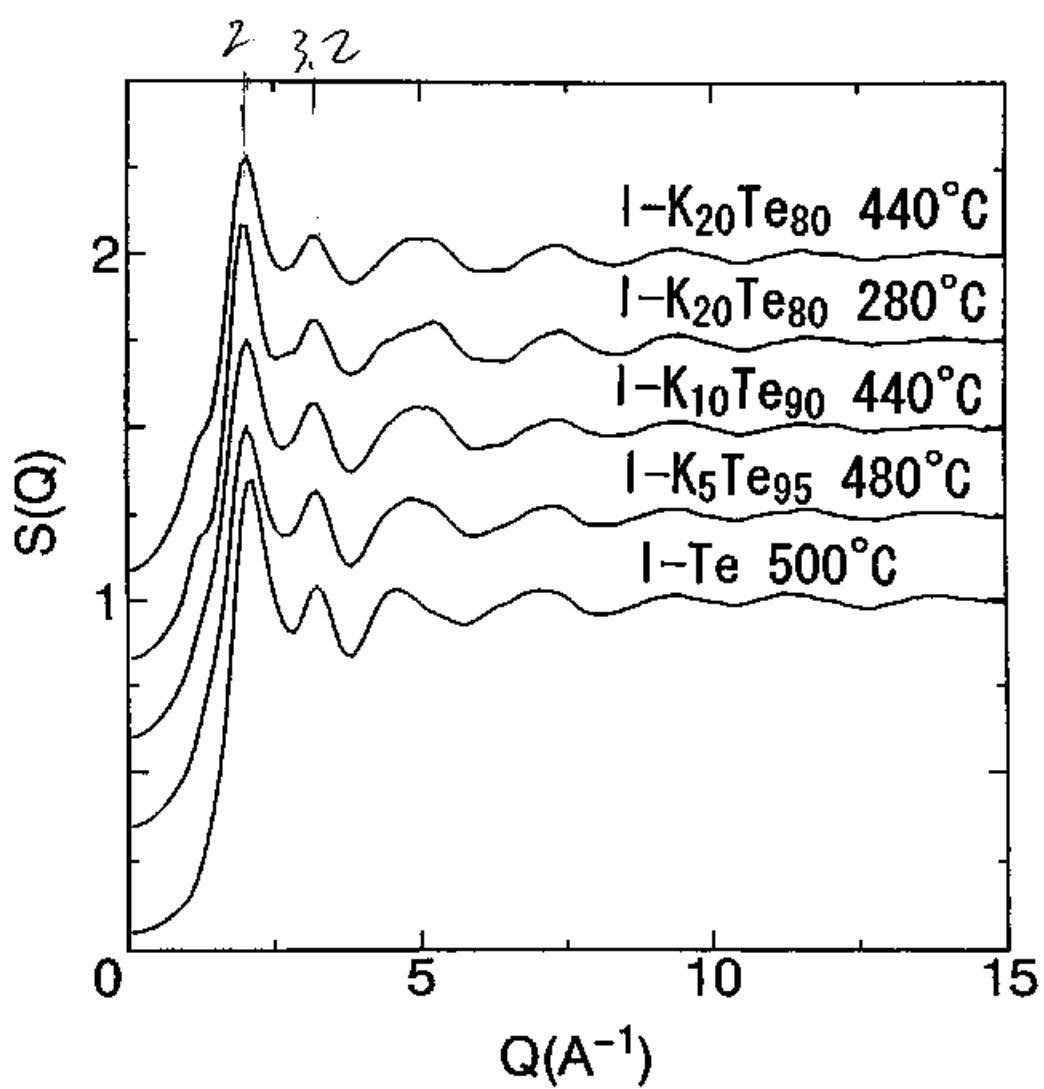
Fig. 11



Y. Kawakami, M. Yao and M. Endo

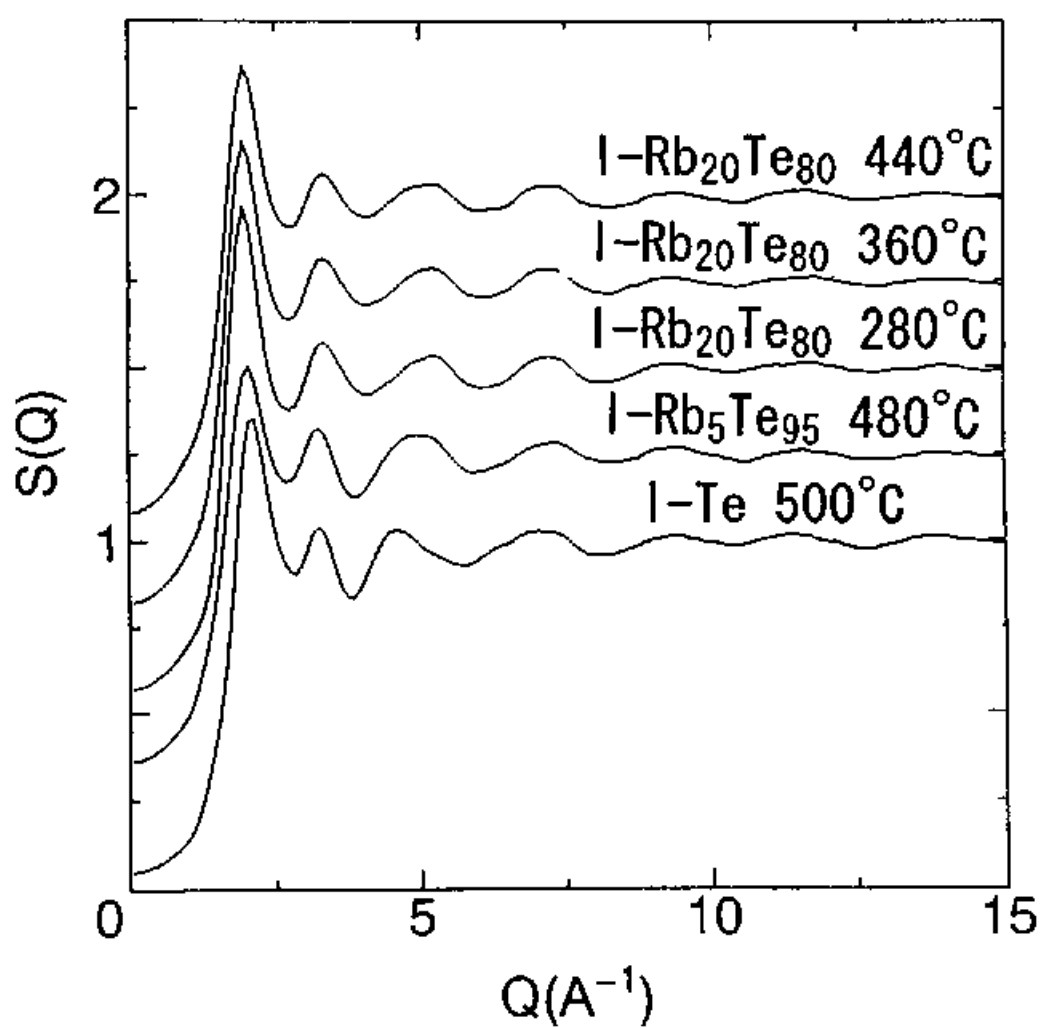
Fig. 12





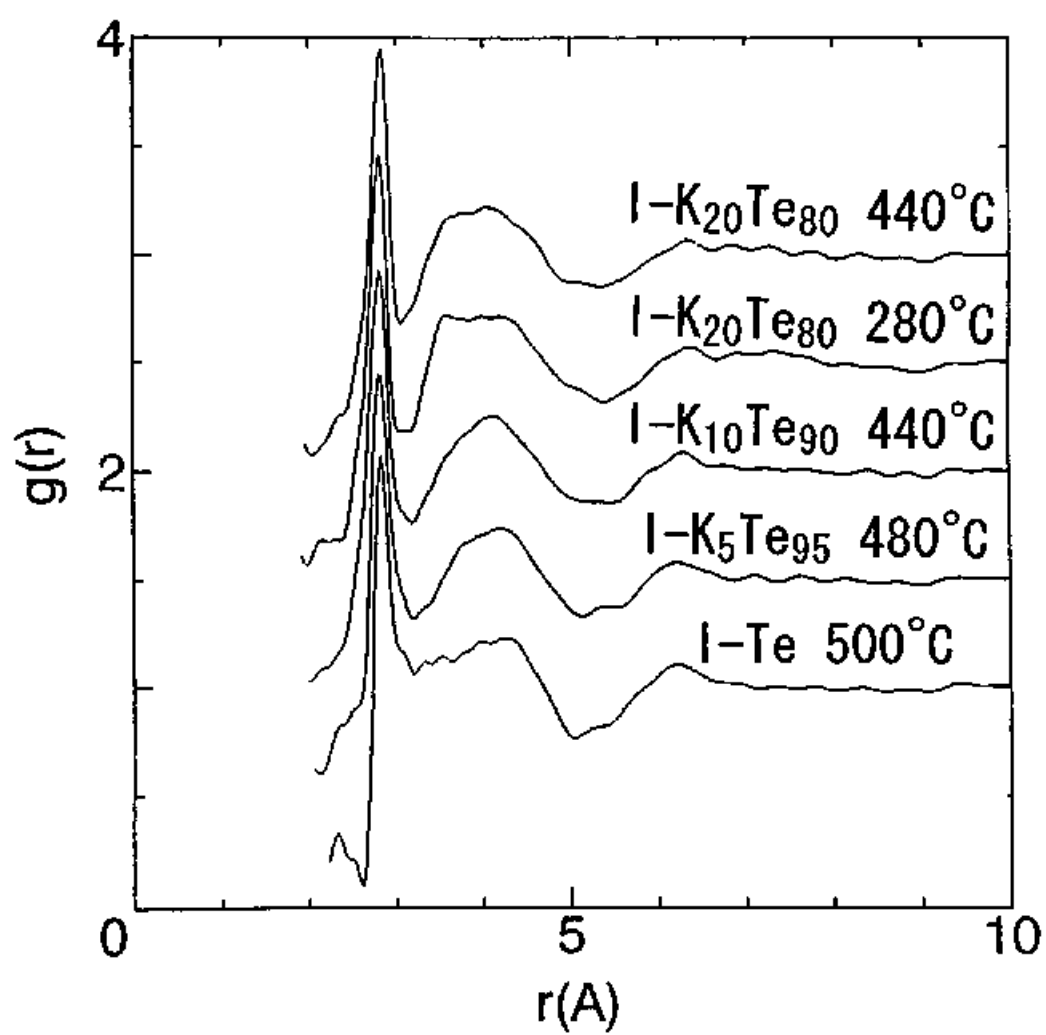
Y. Kawakita, M. Yao and H. Endo

Fig. 14



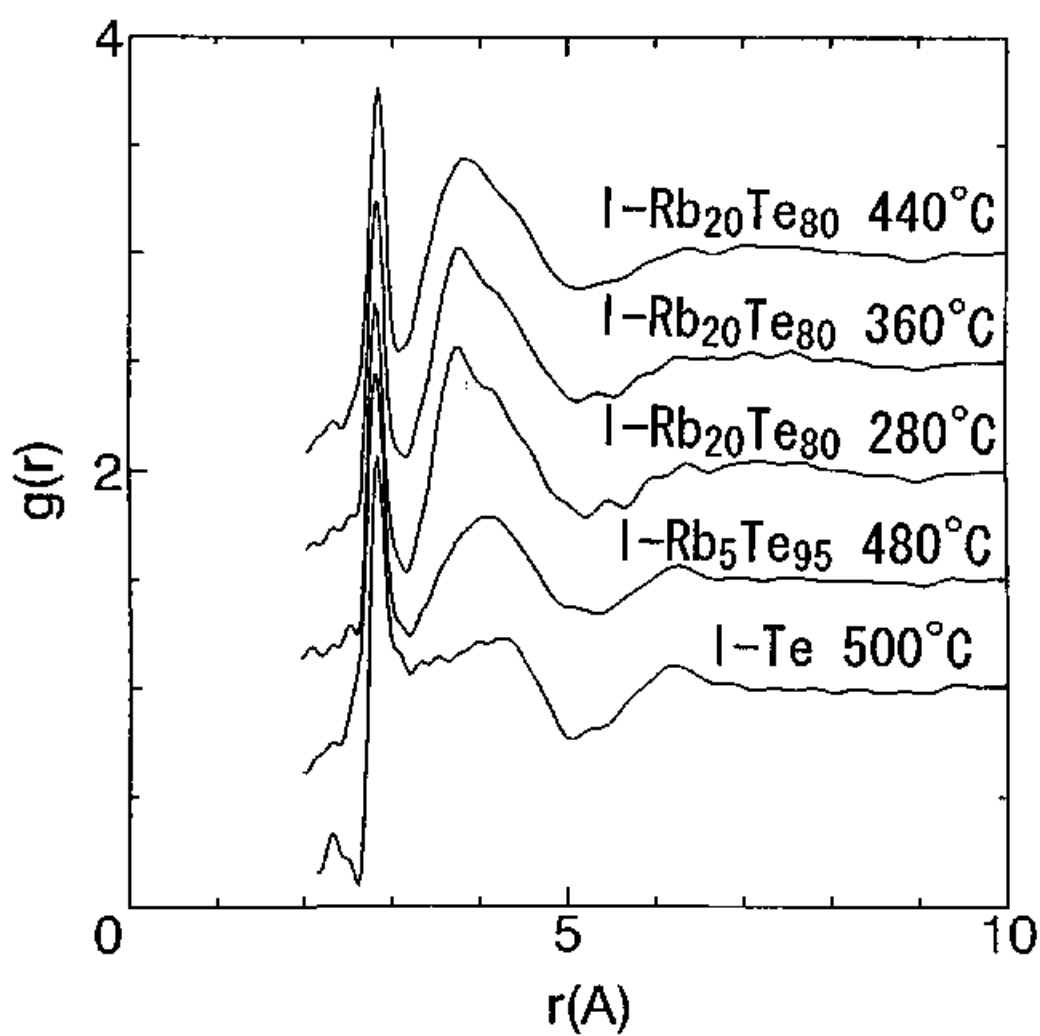
Y. Kawakita, M. Yao and H. Endo

Fig. 15



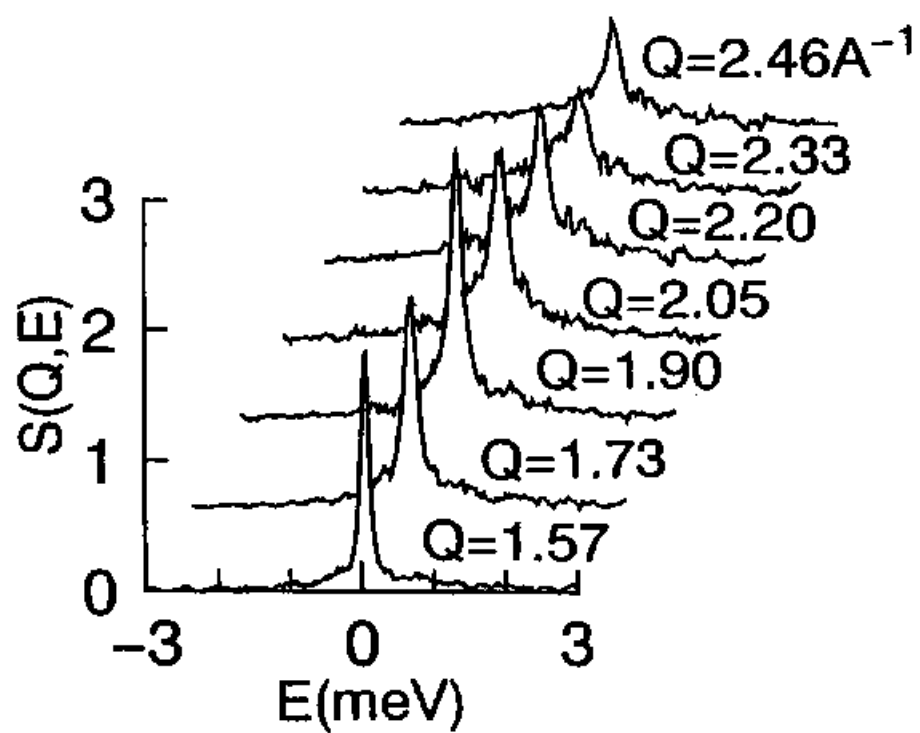
Y. Kawakita, M. Yao and H. Endo

Fig 16



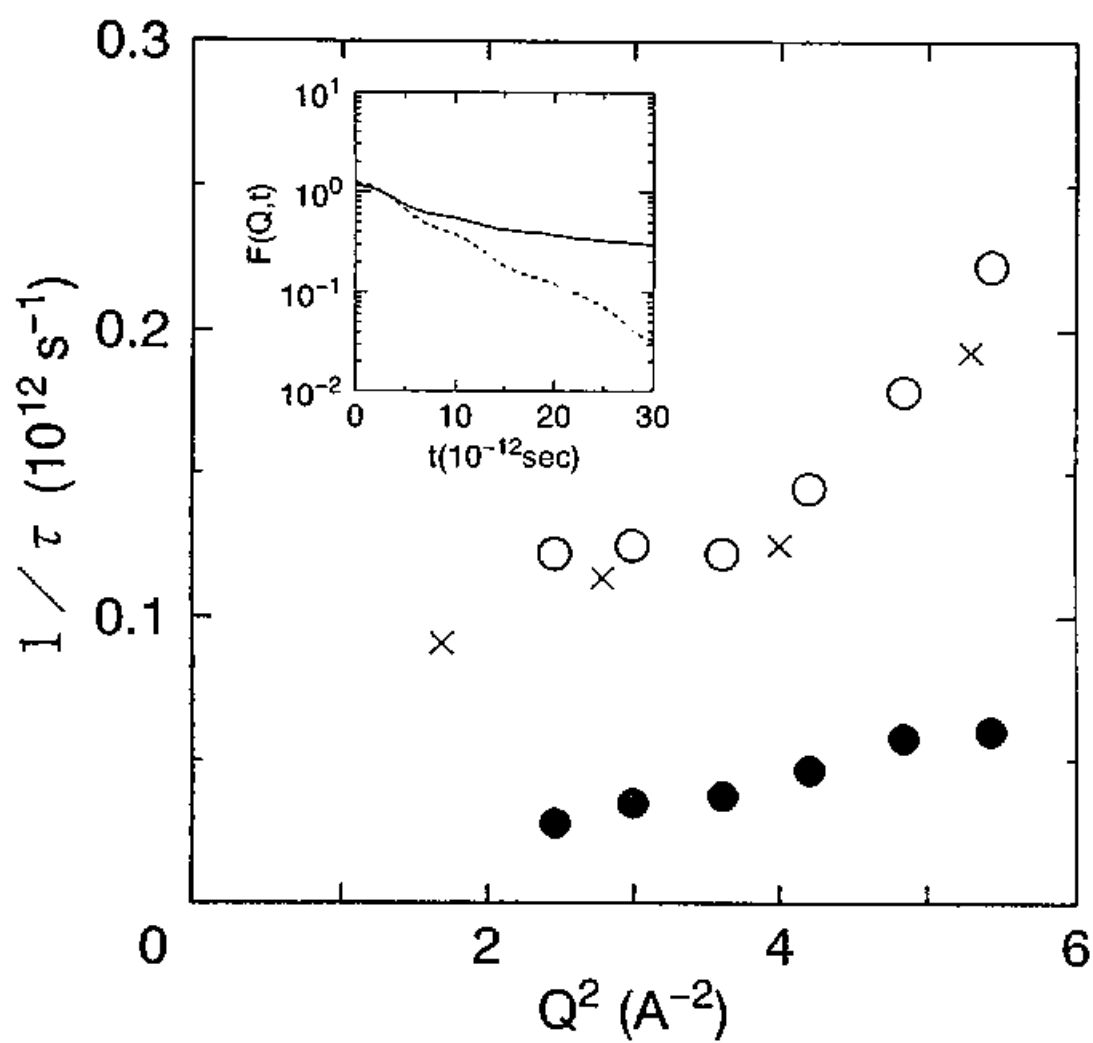
Y. Kawakita, M. Yao and H. Bando

Fig. 17



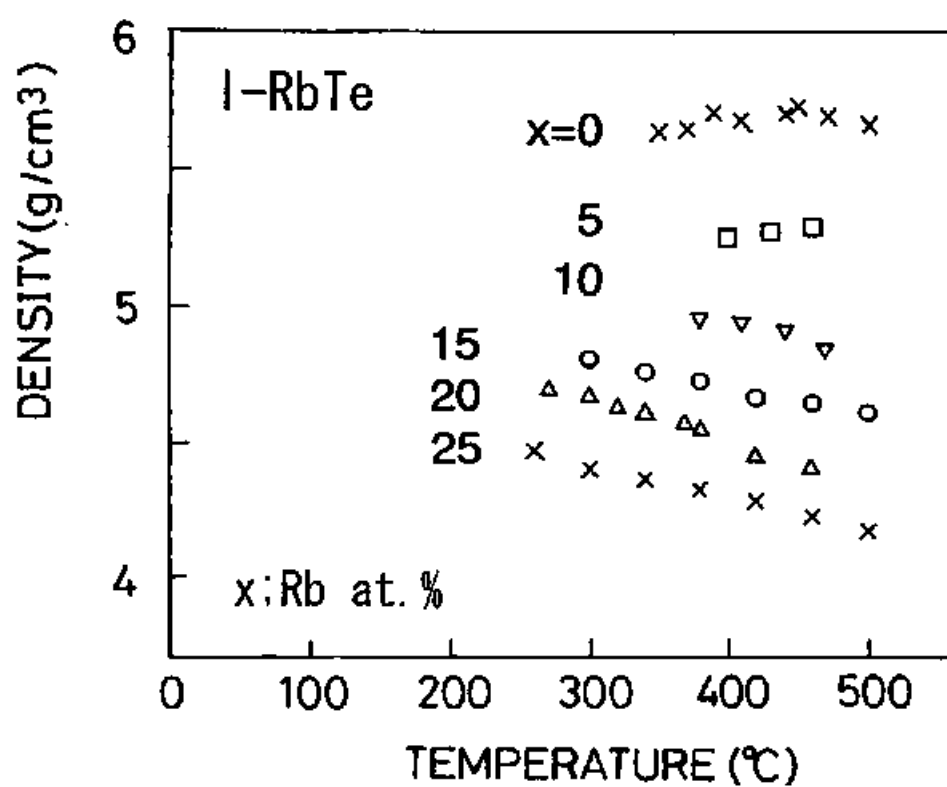
Y. Kawakita, M. Tazaki and H. Goto

Fig. 18



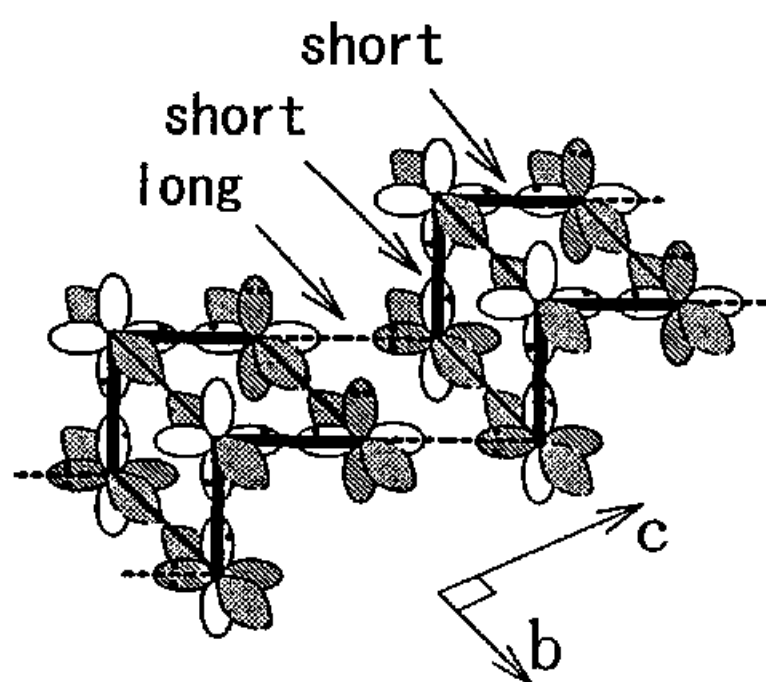
Y. Kawakita, M. Yao and H. Gudo

Fig. 19



Y. Kawakita, M. Yao and H. G. J. J.

Fig 20



Y. Kawakita, M. Yao and H. Endo

Fig 21

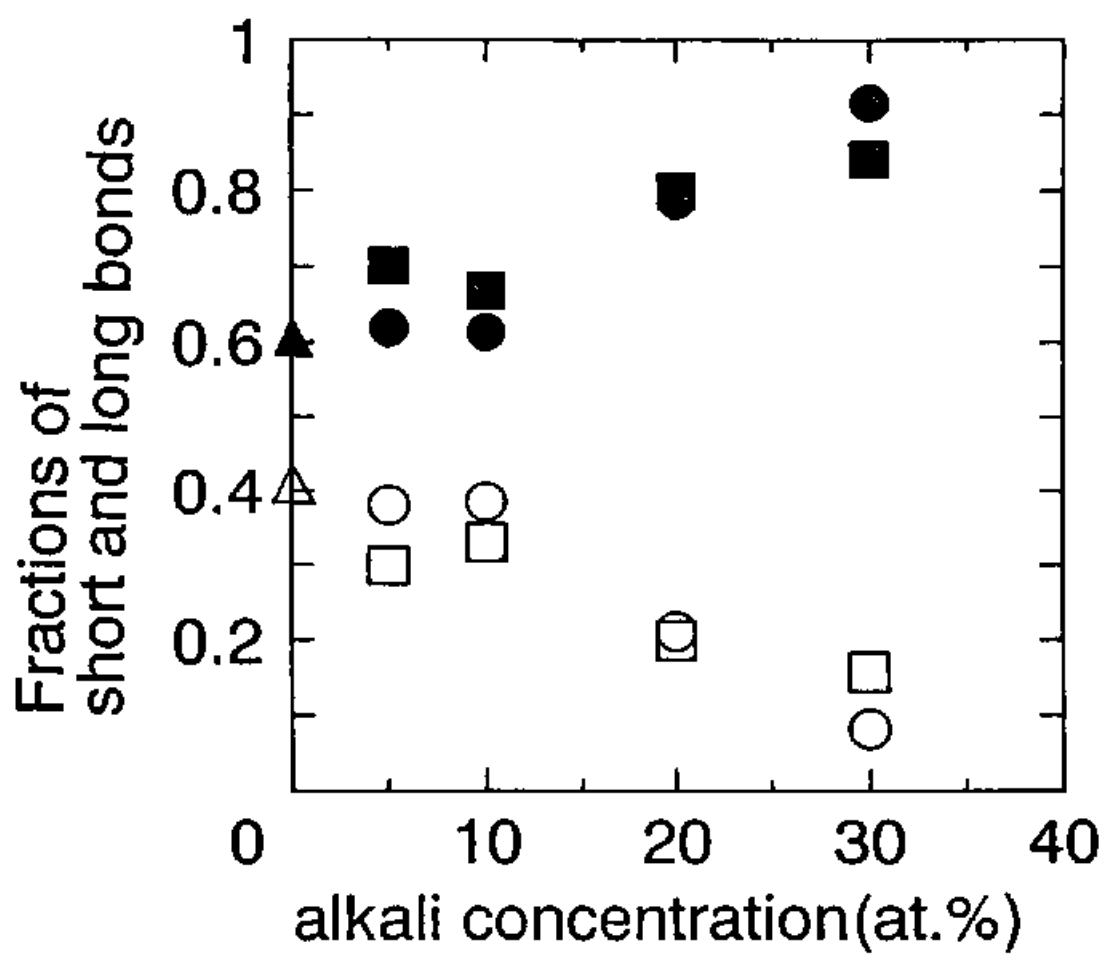


Fig. 22

Y. Kawakita, M. Yao and H. Bando

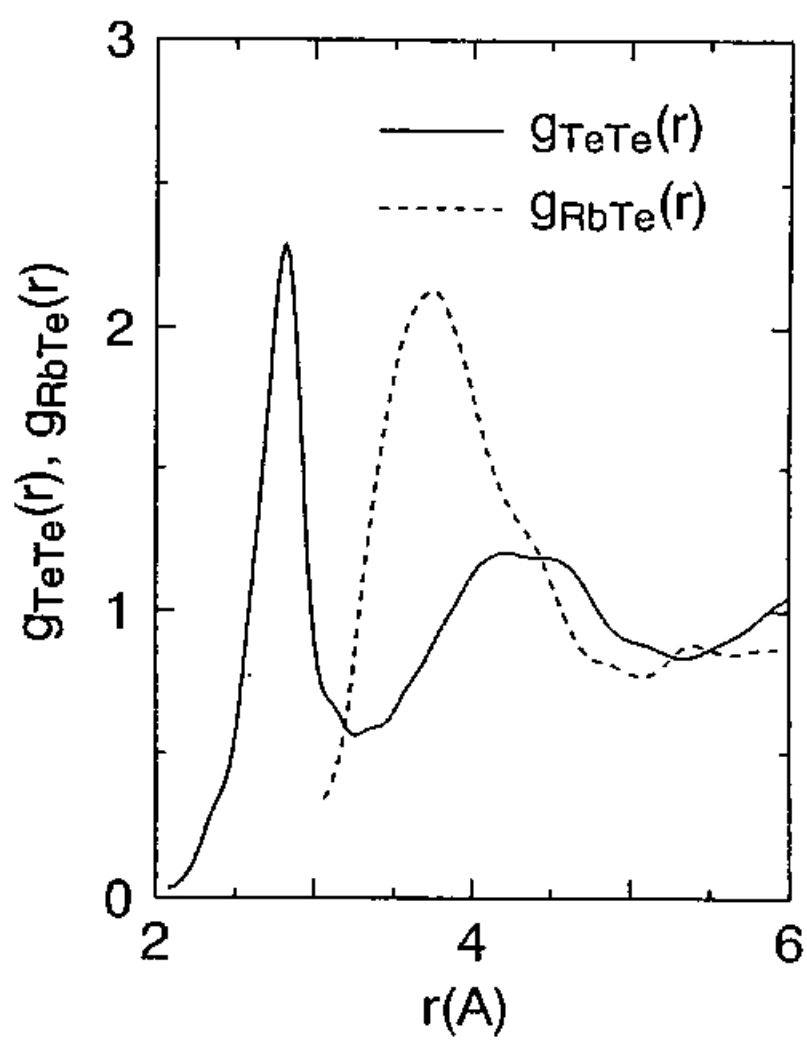
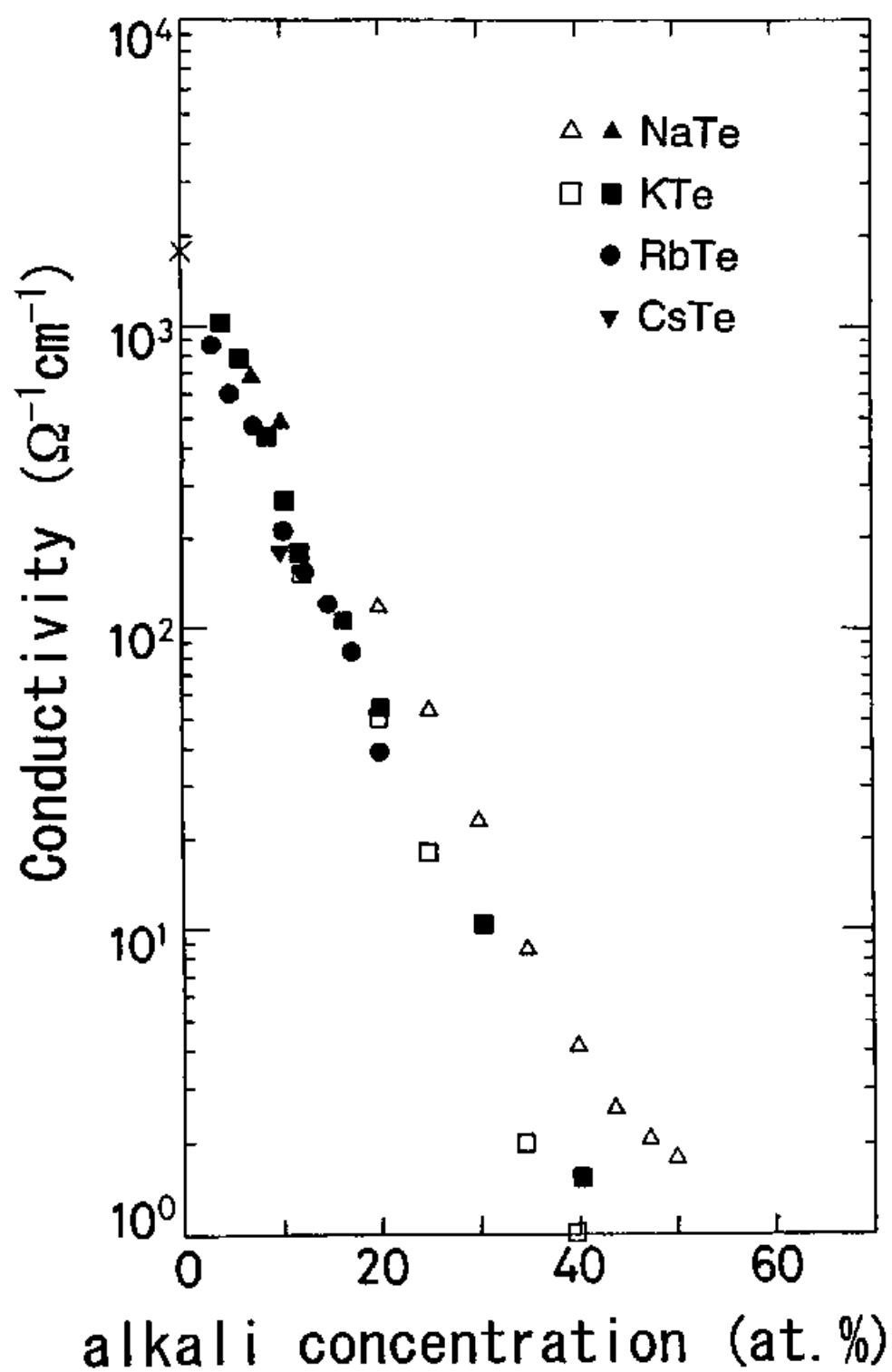


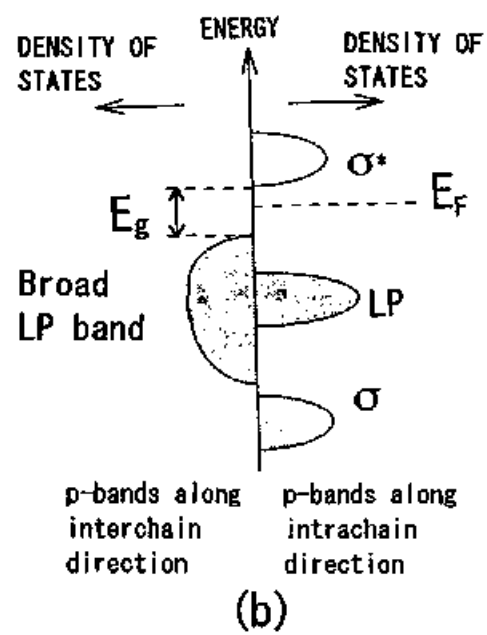
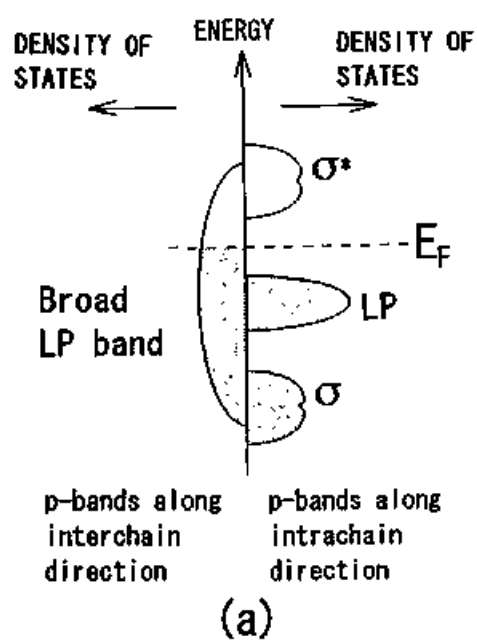
Fig 23

Y. Kawakita, M. Yag and H. Endo



Y. Kawakura, M. Yao and H. Endo

Fig 24



Y. Kawakita, M. Yao and H. Iwado